

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-55341  
(P2003-55341A)

(43) 公開日 平成15年2月26日 (2003.2.26)

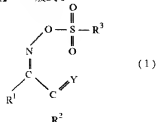
(51) Int.Cl. <sup>7</sup> C 0 7 C 381/00 G 0 3 F 7/004 7/038 7/039 H 0 1 L 21/027	識別記号 5 0 3 6 0 1 6 0 1	F I C 0 7 C 381/00 G 0 3 F 7/004 7/038 7/039 H 0 1 L 21/30	テームコード <sup>*</sup> (参考) 2 H 0 2 5 5 0 3 A 4 H 0 0 6 6 0 1 6 0 1 5 0 2 R
		審査請求 未請求	請求項の数 4 O L (全 33 頁)
(21) 出願番号	特願2001-248430(P2001-248430)	(71) 出願人	000004178
(22) 出願日	平成13年8月17日 (2001.8.17)		ジェイエスアール株式会社
		(72) 発明者	白木 真司
			東京都中央区築地2丁目11番24号
		(72) 発明者	横山 健一
			東京都中央区築地2丁目11番24号
		(74) 代理人	100084308
			弁理士 岩見谷 周志
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スルホニル構造を有する化合物、それを用いた感放射線性酸発生剤、ポジ型感放射線性樹脂組成物、及びネガ型感放射線性樹脂組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 遠紫外線等の活性放射線に感応する酸発生剤として有用で、優れたレジストパターンを可能にするスルホニル構造を有する化合物、それを用いた感放射線性酸発生剤並びに化学増幅型のポジ型およびネガ型の感放射線性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 一般式 I



[R<sup>1</sup> ~ R<sup>3</sup> は独立に水素、C1 ~ 20の置換/非置換のアルキル若しくはアルケニル基、置換/非置換のアリール若しくはヘテロアリール基を示し、Yは酸素、硫黄、=N-R<sup>4</sup>基、=N-OR<sup>4</sup>基、=N-N-R<sup>4</sup>基等 (R<sup>4</sup>とR<sup>5</sup>はR<sup>1</sup> ~ R<sup>3</sup>と同じ。) ] のスルホニル

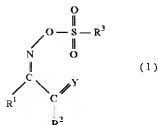
構造を有する化合物。一般式 I の化合物の具体例には 2-メトキシイミノ-1-インダノンオキシム-1-プロパンスルホネートがある。

1

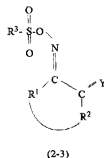
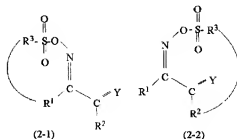
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)

【化1】

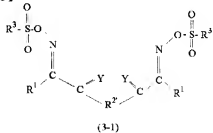


〔式中、 $R^1$  および  $R^2$  は、独立に、水素原子、炭素原子数1～20の置換若しくは非置換のアルキル基、炭素原子数3～20の置換若しくは非置換の脂環族基、炭素原子数1～20のアルケニル基、置換若しくは非置換のアリール基、又は置換若しくは非置換のヘテロアリール基を示し、 $R^3$  は、 $-R^1$  基、 $-OR^1$  基、 $-SR^1$  基または $-N(R^1)_2$  基を示し、 $Y$  は酸素原子、硫黄原子\*

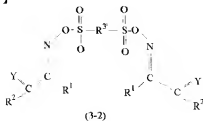


に示すように環状構造を形成していてもよく、 $R^1$ 、 $R^2$ 、または $R^3$  は下記式(3-1)、(3-2)または(3-3)

【化3】



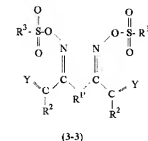
【化4】



【化5】

\* 子、 $=N-R^1$  基、 $=N-OR^1$  基、 $=N-OC(R^1)_2$  基、 $=N-N(R^1)_2$  基、 $=C(R^1)_2$  基、 $=N-OCO-R^1$  基、 $=N-OCO-OR^1$  基、 $=N-OCO-SR^1$  基、 $=N-OCO-N(R^1)_2$  基、 $=N-OSO_2-OR^1$  基、 $=N-OSO_2-SR^1$  基または $=N-OSO_2-N(R^1)_2$  基を示す。  
(ここで $R^1$  は、水素原子、炭素原子数1～20の置換若しくは非置換のアルキル基、炭素原子数3～20の置換若しくは非置換の脂環族基、炭素原子数1～20のアルケニル基、置換若しくは非置換のアリール基、又は置換若しくは非置換のヘテロアリール基を示す。ただし、同一の窒素原子または炭素原子に結合した2つの $R^1$  は、相互に結合してヘテロ原子を含んでも良い環を形成しても良い。)ただし、 $R^1$ 、 $R^2$  および $R^3$  の少なくとも2つが互いに結合して下記式(2-1)、(2-2)および(2-3)

【化2】



(式中、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、または $R^{3'}$  は、別々の分子に属する2個 $R^1$ 、 $R^2$ 、または $R^3$  から各1個の原子または基が解離して残基が結合して形成された形である2価の基である。)に示すように、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、または $R^{3'}$  となって、これらを介して二量体を形成していてもよい。)で表されるスルホニル構造を有する化合物。

【請求項2】 請求項1に記載の一般式(1)で表される化合物を含有する感放射線性酸発生剤。

【請求項3】 (A) 請求項1記載の一般式(1)で表される化合物を含有する感放射線性酸発生剤、及び

(B) 酸解離性基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性樹脂であって、該酸解離性基が解離したと

きにアルカリ可溶性となる樹脂を含有してなる化学増幅型のポジ型感光放射線性樹脂組成物。

【請求項4】 (A) 請求項1記載の一般式(1)で表される化合物を含有する感光放射線性酸発生剤、(C) アルカリ可溶性樹脂、および(D) 酸の存在下で前記アルカリ可溶性樹脂を架橋し得る化合物を含有してなる化学増幅型のネガ型感光放射線性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、K<sub>r</sub>Fエキシマレーザ、ArFエキシマレーザ、F<sub>2</sub>エキシマレーザ、EUV等の(超)遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線の如き各種の放射線による微細加工に適した化学増幅型レジストとして使用されるスルホニル構造を有する化合物、それを用いた感光放射線性酸発生剤、ポジ型感光放射線性樹脂組成物、及びネガ型感光放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、最近では0.30μm以下のレベルでの微細加工が可能ならソグラーフイー技術が必要とされている。しかし、従来のソグラーフイープロセスでは、一般に放射線としてi線等の近紫外線が用いられているが、この近紫外線では、サブクォーターミクロンレベルでの微細加工が極めて困難であると言われている。

【0003】そこで、0.30μm以下のレベルにおける微細加工を可能とするために、より波長の短い放射線の利用が検討されている。このような短波長の放射線としては、例えば、水銀灯の輝線スペクトルやエキシマレーザに代表される遠紫外線、X線、電子線等を用いることができるが、これらのうち、特にK<sub>r</sub>Fエキシマレーザ(波長248nm)、ArFエキシマレーザ(波長193nm)、F<sub>2</sub>エキシマレーザ(波長157nm)、EUV(波長13nm等)、電子線等が注目されている。

【0004】前記短波長の放射線に適した感光放射線性樹脂組成物として、酸解離性官能基を有する成分と放射線の照射(以下、「露光」という。)により酸を発生する感光放射線性酸発生剤との間の化学増幅効果を利用した組成物(以下、「化学増幅型感光放射線性組成物」という。)が数多く提案されている。化学増幅型感光放射線性組成物としては、例えば、特公平2-27660号公報には、カルボン酸のt-ブチルエステル基またはフェノールのt-ブチルカーボネート基を有する重合体と感光放射線性酸発生剤とを含有する組成物が開示されている。この組成物は、露光により発生した酸の作用により、重合体中に存在するt-ブチルエステル基あるいはt-ブチルカーボネート基が解離して、該重合体がカルボキシル基やフェノール性水酸基からなる酸性基を形成し、そ

の結果、レジスト被膜の露光領域がアルカリ現像液に易溶性となる現象を利用したものである。

【0005】しかしながら、デバイスの設計寸法がサブハーブミクロン以下であり、線幅制御をより精密に行う必要がある場合には、解像性能が優れているだけでなく、レジストパターン形成後の膜表面の平滑性に優れていることも重要となっている。膜表面の平滑性に劣る化学増幅型レジストを用いると、エッチングなどの処理により、基板にレジストパターンを転写する際に、膜表面の凹凸形状(以下、「ナノエッジラフネス」という)が基板に転写されて、寸法精度が低下し、最終的にデバイスの電気特性が損なわれることになる。(J. Photopolym. Sci. Tech. p571, 1998; Proc. SPIE Vol. 3333, p313; Proc. SPIE Vol. 3333, p634; J. Vac. Sci. Technol. B16(1), 1998, p69 参照)。

【0006】そこで、解像性能に優れ、かつナノエッジラフネスの小さい、より優れた化学増幅型レジストおよび上記性能を発現する感光放射線性酸発生剤の開発が強く求められてきた。

【0007】

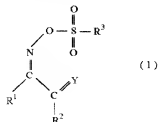
【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、活性放射線、例えばK<sub>r</sub>Fエキシマレーザ、ArFエキシマレーザあるいはF<sub>2</sub>エキシマレーザ、EUVに代表される遠紫外線、あるいは電子線に感応する酸発生剤として、優れた熱安定性ならびに保存安定性を有し、表面ならびに側壁の平滑性に優れたレジストパターンを得ることができるスルホニル構造を有する化合物、それを用いた感光放射線性酸発生剤、ポジ型感光放射線性樹脂組成物、及びネガ型感光放射線性樹脂組成物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、種々検討した結果、後述する特定の化合物およびこれを用いた樹脂組成物が上記問題を解決することができるものであることを見だし、本発明に到達した。すなわち、本発明は、第1に

【0009】下記一般式(1)

【化6】



【0010】[式中、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は、独立に、水素原子、炭素原子数1〜20の置換若しくは非置換のアルキル基、炭素原子数3〜20の置換若しくは非置換の脂環族基、炭素原子数1〜20のアルケニル基、置換若し

5

くは非置換のアリール基、又は置換若しくは非置換のヘテロアリール基を示し、 $R'$  は、 $-R'$  基、 $-OR'$  基、 $-SR'$  基または $-N(R')_2$  基を示し、 $Y$  は酸素原子、硫黄原子、 $=N-R'$  基、 $=N-OR'$  基、 $=N-OC(R')_2$  基、 $=N-N(R')_2$  基、 $=C(R')_2$  基、 $=N-OCO-R'$  基、 $=N-OCO-OR'$  基、 $=N-OCO-SR'$  基、 $=N-OCO-N(R')_2$  基、 $=N-OSO_2-OR'$  基、 $=N-OSO_2-SR'$  基または $=N-OSO_2-N(R')_2$  基を示す。(ここで $R'$  は、水素原子、炭素原子数1~2

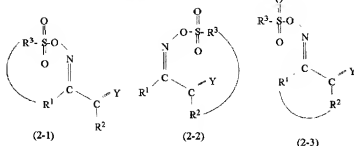
0の置換若しくは非置換のアルキル基、炭素原子数3~\*

6

\*20の置換若しくは非置換の脂肪族基、炭素原子数1~20のアルケニル基、置換若しくは非置換のアリール基、又は置換若しくは非置換のヘテロアリール基を示す。ただし、同一の窒素原子または炭素原子に結合した2つの $R'$  は、相互に結合してヘテロ原子を含んでも良い環を形成しても良い。)ただし、 $R^1$ 、 $R^2$  および $R^3$  の少なくとも2つが互いに結合して下記式(2-1)、(2-2)および(2-3)

【0011】

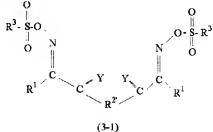
【化7】



に示すように環状構造を形成していてもよく、 $R^1$ 、 $R^2$ 、または $R^3$  は下記式(3-1)、(3-2)または(3-3)

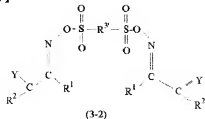
【0012】

【化8】



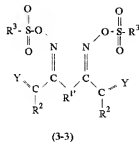
【0013】

【化9】



【0014】

【化10】



30

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、または $R^3$  は、別々の分子に属する2個 $R^1$ 、 $R^2$ 、または $R^3$  から各1個の原子または基が解離して残基が結合して形成された形である2価の基である。)に示すように、 $R^1$ 、 $R^2$ 、または $R^3$  となって、これらを介して二量体を形成していてもよい。]で表されるスルホニル構造を有する化合物を提供する。第2に、一般式(1)で表される化合物を含有する感放射線性酸発生剤を提供する。第3に、

(A)一般式(1)で表される化合物を含有する感放射線性酸発生剤、及び(B)酸解離性基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂を含有してなる化学増幅型のポジ型感放射線性樹脂組成物を提供する。第4に、(A)一般式(1)で表される化合物を含有する感放射線性酸発生剤、(C)アルカリ可溶性樹脂、および(D)酸の存在下で前記アルカリ可溶性樹脂を架橋し得る化合物を含有してなる化学増幅型のネガ型感放射線性樹脂組成物を提供する。

【0015】

50 【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

〔スルホニル構造を有する化合物〕一般式(1)で表わされるスルホニル構造を有する化合物(第一発明)について説明する。

【0016】一般式(1)において、 $R^1$  および  $R^2$  は、独立に、水素原子、炭素原子数1~20の置換若しくは非置換のアルキル基、炭素原子数3~20の置換若しくは非置換の脂環族基、炭素原子数1~20のアルケニル基、置換若しくは非置換のアリール基、又は置換若しくは非置換のヘテロアリール基を示し、 $R^1$  は、 $-R^1$  基、 $-OR^1$  基、 $-SR^1$  基または $-N(R^1)_2$  基を示し、 $Y$  は酸素原子、硫黄原子、 $=N-R^1$  基、 $=N-OR^1$  基、 $=N-OC(R^1)_2$  基、 $=N-N(R^1)_2$  基、 $=C(R^1)_2$  基、 $=N-OCO-R^1$  基、 $=N-OCO-OR^1$  基、 $=N-OCO-SR^1$  基、 $=N-OCO-N(R^1)_2$  基、 $=N-OSO_2-OR^1$  基、 $=N-OSO_2-SR^1$  基または $=N-OSO_2-N(R^1)_2$  基を示す。ここで $R^1$  は、水素原子、炭素原子数1~20の置換若しくは非置換のアルキル基、炭素原子数3~20の置換若しくは非置換の脂環族基、炭素原子数1~20のアルケニル基、置換若しくは非置換のアリール基、又は置換若しくは非置換のヘテロアリール基を示す。ただし、同一の窒素原子または炭素原子に結合した2つの $R^1$  は、相互に結合してヘテロ原子を含んでも良い環を形成しても良い。

【0017】炭素原子数1~20の置換若しくは非置換のアルキル基としては直鎖状、分岐状若しくは環状のもの何れでもよく、これらのうち直鎖状および分岐状アルキル基としては、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、 $n$ -ヘキシル基、 $n$ -ヘプチル基、 $n$ -オクチル基、 $n$ -ノニル基、 $n$ -デシル基、 $n$ -ウンデシル基、 $n$ -ドデシル基、 $n$ -トリデシル基、 $n$ -テトラデシル基、 $n$ -ペンタデシル基、 $n$ -ヘキサデシル基、 $n$ -ヘプタデシル基、 $n$ -オクタデシル基、 $n$ -ノナデシル基、 $n$ -エイコシル基、 $i$ -プロピル基、 $i$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基等が挙げられる。

【0018】炭素原子数3~20の置換若しくは非置換の脂環族基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、3-フルオロシクロペンチル

基、3-トリフルオロメチルシクロペンチル基、3-メチルシクロペンチル基、3-メトキシシクロペンチル基、3-カルボキシシクロペンチル基、3-メチルカルボニルシクロペンチル基、3-メトキシカルボニルシクロペンチル基、3-ジメチルアミノシクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、4-フルオロシクロヘキシル基、4-トリフルオロメチルシクロヘキシル基、4-メトキシシクロヘキシル基、4-カルボキシシクロヘキシル基、4-メチルカルボニルシクロヘキシル基、4-メトキシカルボニルシクロヘキシル基、4-ジメチルアミノシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、ノルボルニル基、ノルボルニルメチル基、カンフォロイル基、イソカンフォロイル基、テトラシクロドデセニル基、テトラシクロドデセニルメチル基、アダマンチル基、アダマンチルメチル基、メチルアダマンチル基、トリシクロドデセニル基、トリシクロドデセニルメチル基、メシチル基、ビシチル

[3, 3, 0] オクチル基等が挙げられる。炭素原子数1~20のアルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基等が挙げられる。

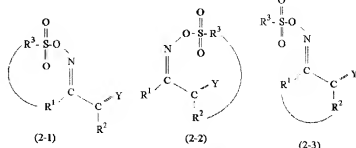
【0019】置換若しくは非置換のアリール基およびヘテロアリール基としては、フェニル基、ベンジル基、2, 4-キシリル基、2, 5-キシリル基、3, 4-キシリル基、3, 5-キシリル基、 $o$ -トルイル基、 $m$ -トルイル基、 $p$ -トルイル基、2-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、2-トリフルオロメチルフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、2-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-カルボキシフェニル基、4-メチルカルボニルフェニル基、4-メトキシカルボニルフェニル基、4-ジメチルアミノカルボニルフェニル基、1-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-メトキシ-1-ナフチル基、4-カルボキシ-1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、9-アントラセニル基等が挙げられる。

【0020】ただし、 $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  の少なくとも2つが互いに結合して下記式(2-1)、(2-2)および(2-3)

【化11】

9

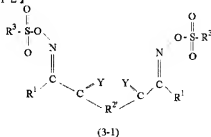
(6)



に示すように環状構造を形成していてもよく、 $R^1$ 、 $R^2$ 、または  $R^3$  は下記式(3-1)、(3-2)または(3-3)

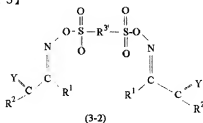
【0021】

【化12】



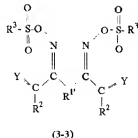
【0022】

【化13】



【0023】

【化14】



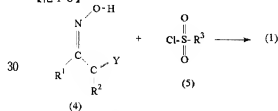
(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、または  $R^3$  は、別々の分子に属する2個  $R^1$ 、 $R^2$ 、または  $R^3$  から各1個の原子または基が解離して残基が結合して形成された形である2個の基である。)に示すように、 $R^1$ 、 $R^2$ 、または  $R^3$  となつて、これらを介して二量体を形成していてもよい。

【0024】【スルホニル構造を有する化合物の合成】

一般式(1)で表わされるにスルホニル構造を有する化合物は次にようにして合成される。一般式(1)で表わされるにスルホニル構造を有する化合物は、溶媒中で塩基の存在下、式(4)で示されるオキシム化合物と、式(5)で示されるスルホン酸クロリドから、公知のスルホン酸エステルの合成法(例えば、K. Hattori, Y. Matsunura, T. Miyazaki, K. Maruoka, and H. Yamamoto, J. Am. Chem. Soc. 1981, 103, 7368 に記載されている)で合成できる。これらの反応は、通常、非プロトン性有機溶媒、例えば、トルエン、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、ピリジン、DMF、DMSO中で、塩基性触媒、例えば、3級アミン(トリエチルアミン等)やピリジン等の存在下で行う。反応温度は、通常、 $-35 \sim 50^\circ\text{C}$ 、好ましくは、 $-20 \sim 25^\circ\text{C}$ である。

【0025】

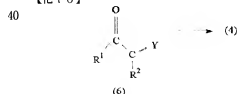
【化15】



[式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $Y$  は前記のとおり。]式(4)で示されるオキシム化合物は、公知のオキシム化合物の合成法で合成できる。例えば式(6)で示すケトン化合物から合成できる。

【0026】

【化16】



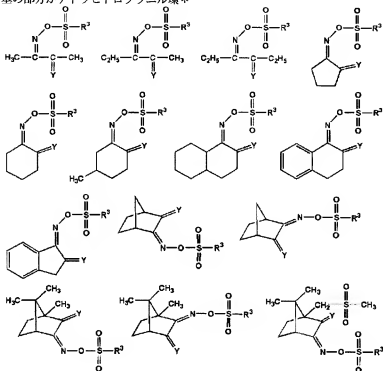
[式中、 $R^1$ 、 $R^2$  および  $Y$  は前記のとおり。]一般式(1)で表わされるにスルホニル構造を有する化合物の好ましい具体例として次に示すものが挙げられる。

【0027】・ $Y$  が  $=N-R^4$  基、 $=N-OR^4$  基、 $=N-OC(R^4)_2$  基、 $=N-N(R^4)_2$  基、 $=N-N$

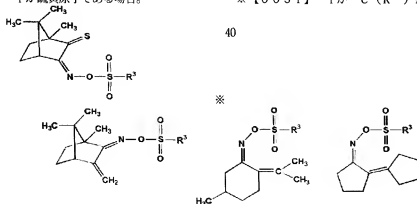
50

12

\*を形成している基であることが好ましく、Yが $\text{N}-\text{O}-\text{CO}-\text{R}'$ 基または $\text{N}-\text{O}-\text{CO}-\text{OR}'$ 基の場合、 $\text{R}'$ は1-ブチル基であることが好ましく、Yが $\text{N}-\text{O}-\text{CO}-\text{N}(\text{R}')_2$ 基または $\text{N}-\text{O}-\text{SO}_2-\text{N}(\text{R}')_2$ 基の場合は、 $\text{R}'$ は、水素原子、メチル基またはエチル基であることが好ましい。)   
【0228】

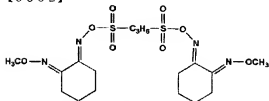


※【0031】・Yが $\text{C}(\text{R}')_2$ 基である場合.



なお、上記式(3-1)および(3-2)で表される二量体としては、上記化合物を二量化した化合物を全て挙げることができる。また、上記式(3-2)で表される二量体としては、下記式で表される化合物が好ましい。

【0032】



なお、本発明における $R^1$ としては、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、カンフォロイル基、トリル基、トリフルロメチル基、および $-N(R^1)_2$ 基として $-N(CH_3)_2$ 、基もしくは $-NH-C(=O)-H$ 基が好ましいものとして挙げられる。

【0033】〔感放射線性酸発生剤〕本発明の感放射線性酸発生剤(第2発明)は、前記一般式(1)で表わされるスルホニル構造を有する化合物を含有するものであり、このスルホニル構造を有する化合物は1種単独または2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0034】〔ボジ型感放射線性樹脂組成物〕本発明のボジ型感放射線性樹脂組成物(第3発明)は、(A)一般式(1)で表される前記スルホニル構造を有する化合物を含有する感放射線性酸発生剤、及び後述する(B)酸解離基で保護されたアルカリ不溶性又はアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂を含有している。

〔ネガ型感放射線性樹脂組成物〕本発明のボジ型感放射線性樹脂組成物(第4発明)は、(A)前記一般式(1)で表わされるスルホニル構造を有する化合物を含有する感放射線性酸発生剤、後述する(C)アルカリ可溶性樹脂、及び後述する(D)酸の存在下で前記アルカリ可溶性樹脂を架橋し得る化合物(架橋剤)を含有している。

【0035】〔(B)酸解離性基含有樹脂〕第3発明において用いられる成分(B)は、酸解離性基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂(以下、「酸解離性基含有樹脂(B)」という。)である。この酸解離性基含有樹脂(B)は、フェノール性水酸基、カルボキシル基等の1種以上の酸性官能基を含有する樹脂、例えば、後述する式(9-1)~(9-4)で表される繰返し単位を有するアルカリ可溶性樹脂中の酸性官能基の水素原子を、酸の存在下で置換することができる1種以上の酸解離性基で置換した、それ自体としてはアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂である。ここで言う「アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性」とは、酸解離性基含有樹脂(B)を含有する感放射線性樹脂組成物を用いて形成されるレジスト被膜

からレジストパターンを形成する際に採用されるアルカリ現象条件下で、当該レジスト被膜の代わりに酸解離性基含有樹脂(B)のみを用いた被膜を現像した場合に、当該被膜の初期膜厚の50%以上が現像後に残存する性質を意味する。

【0036】酸解離性基含有樹脂(B)における前記酸解離性基としては、例えば、置換エチル基、1-置換エチル基、1-分岐アルキル基、シリル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、環式酸解離性基等を挙げることができる。前記置換エチル基としては、例えば、メトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、エチルチオメチル基、メトキシエトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ベンジルチオメチル基、フェナシル基、プロモフェナシル基、メトキシフェナシル基、メチルチオフェナシル基、 $\alpha$ -メチルフェナシル基、シクロプロピルメチル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基、プロモベンジル基、ニトロベンジル基、メトキシベンジル基、メチルチオベンジル基、エトキシベンジル基、エチルチオベンジル基、ビベロニル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、 $n$ -プロポキシカルボニルメチル基、 $i$ -プロポキシカルボニルメチル基、 $n$ -ブトキシカルボニルメチル基、 $t$ -ブトキシカルボニルメチル基等を挙げることができる。

【0037】また、前記1-置換エチル基としては、例えば、1-メトキシエチル基、1-メチルチオエチル基、1-1-ジメトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-エチルチオエチル基、1-1-ジエトキシエチル基、1-エトキシプロピル基、1-プロポキシエチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基、1-フェノキシエチル基、1-フェニルチオエチル基、1-1-ジフェノキシエチル基、1-ベンジルオキシエチル基、1-ベンジルチオエチル基、1-シクロプロピルエチル基、1-フェニルエチル基、1-1-ジフェニルエチル基、1-メトキシカルボニルエチル基、1-エトキシカルボニルエチル基、1- $n$ -プロポキシカルボニルエチル基、1- $i$ -プロポキシカルボニルエチル基、1- $n$ -ブトキシカルボニルエチル基、1- $t$ -ブトキシカルボニルエチル基等を挙げることができる。

【0038】また、前記1-分岐アルキル基としては、例えば、 $i$ -プロピル基、 $sec$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基、1-1-ジメチルプロピル基、1-メチルブチル基、1-1-ジメチルブチル基等を挙げることができる。また、前記シリル基としては、例えば、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、メチルジエチルシリル基、トリエチルシリル基、 $i$ -プロピルジメチルシリル基、メチルジ- $i$ -プロピルシリル基、トリ- $i$ -プロピルシリル基、 $t$ -ブチルジメチルシリル基、メチルジ- $t$ -ブチルシリル基、トリ- $t$ -ブチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、メチルジフェニルシリル



ル基、トリフェニルシリル基等のトリカルビルシリル基を挙げることができる。

【0039】また、前記ゲルミル基としては、例えば、トリメチルゲルミル基、エチルジメチルゲルミル基、メチルジエチルゲルミル基、トリエチルゲルミル基、イソプロピルジメチルゲルミル基、メチルジイソプロピルゲルミル基、トリイソプロピルゲルミル基、イソブチルジメチルゲルミル基、メチルジイソブチルゲルミル基、トリイソブチルゲルミル基、フェニルジメチルゲルミル基、メチルジフェニルゲルミル基、トリフェニルゲルミル基等のトリカルビルゲルミル基を挙げることができる。また、前記アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、tertブトキシカルボニル基等を挙げることができる。

【0040】また、前記アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘptaノイル基、ヘキサノイル基、パレリル基、パロイル基、イソパレリル基、ラウロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オキシル基、マロニル基、スクニル基、グルタリル基、アジポイル基、ピペロイル基、スペロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピオロイル基、メタクリロイル基、クロトイル基、オレオイル基、マレオイル基、フマロイル基、メサノイル基、カンホロイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒドロアトロイル基、アトロイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基、p-トルエンスルホニル基、メシル基等を挙げることができる。

【0041】さらに、前記環式酸解離性基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、4-メトキシシクロヘキシル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフランニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、3-プロモテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロチオピラニル基、3-テトラヒドロチオフェン-1, 1-ジオキシド基等を挙げることができる。これらの酸解離性基のうち、 $\alpha$ -ブチル基、ベンジル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、トリメチルシリル基、tertブトキシカルボニル基、tertブトキシカルボニルメチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフランニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基等が好ましい。

【0042】酸解離性基含有樹脂(B)における酸解離性基の導入率(酸解離性基含有樹脂(B)中の保護されていない酸性官能基と酸解離性基との合計数に対する酸解離性基の数の割合)は、酸解離性基や該基が導入され

るアルカリ可溶性樹脂の種類により一概には規定できないが、好ましくは10~100%、さらに好ましくは15~100%である。酸解離性基含有樹脂は、例えば、予め製造したアルカリ可溶性樹脂に1種以上の酸解離性基を導入する方法のほか、酸解離性基を有する1種以上の重合性不飽和単量体を、場合により1種以上の他の重合性不飽和単量体と共に、(共)重合する方法、酸解離性基を有する1種以上の重縮合成分を、場合により1種以上の他の重縮合成分と共に、(共)重縮合する方法等によって製造することができる。

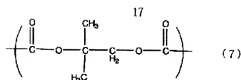
【0043】前記酸解離性基を有する重合性不飽和単量体としては、例えば、後述する式(9-1)~(9-3)で表される繰返し単位に対応する単量体中のフェノール性水酸基あるいはカルボキシル基の水素原子を該酸解離性基で置換した化合物を挙げることができ、また前記他の重合性不飽和単量体としては、例えば、後述するアルカリ可溶性樹脂について例示した他の重合性不飽和単量体と同様の化合物を挙げることができる。さらに、前記酸解離性基を有する1種以上の重縮合成分としては、例えば、後述する式(9-4)で表される繰返し単位に対応する重縮合成分中のフェノール性水酸基の水素原子を該酸解離性基で置換した化合物を挙げることができる。

【0044】酸解離性基含有樹脂を製造する際の酸解離性基を有する重合性不飽和単量体の(共)重合は、単量体や反応媒質の種類等に応じて、ラジカル重合開始剤、アニオン重合触媒、配位アニオン重合触媒、カチオン重合触媒等の重合開始剤あるいは重合触媒を適宜に選定し、塊状重合、溶液重合、沈澱重合、乳化重合、懸濁重合、塊状-懸濁重合等の適宜の重合方法により実施することができる。また酸解離性基を有する重縮合成分の(共)縮合は、酸性触媒の存在下、水媒質中または水と親水性溶媒との混合媒質中で(共)重縮合することによって製造することができる。

【0045】酸解離性基含有樹脂には、場合により、重合性不飽和結合を2つ以上有する多官能性単量体を用いて、分岐構造を導入することもできる。このような多官能性単量体としては、例えば、特開平8-316888に記載されているような多官能性(メタ)アクリレート類や、ジビニルベンゼン、ジイソプロピルベンゼン等の多官能性芳香族二置換化合物等を挙げることができる。前記多官能性単量体は、単独または2種以上を混合して使用することができる。多官能性単量体として、例えば、1, 1-ジメチルエチレンジグリコリル(メタ)アクリレートを用いる場合、下式(7)で表される酸解離性の分岐構造が酸解離性基含有樹脂に導入される。

【0046】

【化17】

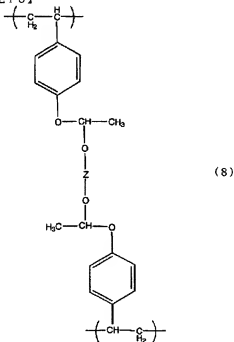


また、酸解離性基含有樹脂がフェノール性水酸基を有する場合、該フェノール性水酸基と 1 種以上のジビニルエーテル化合物とを反応させることにより、アセタール性架橋基による分岐構造を酸解離性基含有樹脂に導入することができる。

【0047】このような分岐構造を与えるジビニルエーテル化合物としては、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノールジビニルエーテル等を挙げることができる。前記アセタール性架橋基による分岐構造の例としては、下記式(8)で表される酸解離性の分岐構造を挙げることができる。

【0048】

【化18】



〔式(8)において、Zは2個の有機基を示す。〕

【0049】酸解離性基含有樹脂中における多官能性単量体および/またはアセタール性架橋基による分岐構造の導入率は、該分岐構造やそれが導入される酸解離性基含有樹脂の種類により一概には規定できないが、全繰返し単位に対して、10モル%以下であることが好ましい。

【0050】第3発明における酸解離性基含有樹脂としては、特に、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)中のフェノール性水酸基の水素原子の一部または全部を前記酸解

10

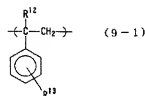
離性基で置換した樹脂、p-ヒドロキシスチレンおよび/またはp-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレンと(メタ)アクリル酸との共重合体中のフェノール性水酸基の水素原子および/またはカルボキシル基の水素原子の一部または全部を前記酸解離性基で置換した樹脂や、これらの樹脂に前記分岐構造を導入した樹脂等が好ましい。

【0051】酸解離性基含有樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算重分子量(以下、「Mw」という。)は、次のとおりである。分岐構造をもたない酸解離性基含有樹脂の場合、Mwは、好ましくは1,000~150,000、さらに好ましくは3,000~100,000である。また、分岐構造を有する酸解離性基含有樹脂の場合、Mwは、好ましくは5,000~500,000、さらに好ましくは8,000~300,000である。酸解離性基含有樹脂は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

【0052】〔(C)アルカリ可溶性樹脂〕第4発明において成分(C)として使用されるアルカリ可溶性樹脂(以下、「アルカリ可溶性樹脂(C)」という)は、アルカリ現像液と親和性を示す官能基、例えば、フェノール性水酸基、カルボキシル基等の酸性官能基を1種以上有する、アルカリ現像液に可溶な樹脂である。アルカリ可溶性樹脂(C)としては、例えば、下記式(9-1)~(9-3)で表される繰返し単位を1種以上有する付加重合系樹脂、下記式(9-4)で表される繰返し単位を1種以上有する重縮合系樹脂等を挙げることができる。

【0053】

30 【化19】

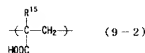


〔式(9-1)において、R<sup>12</sup>は水素原子またはメチル基を示し、R<sup>13</sup>は-OH、-COOH、-R<sup>14</sup>COOH、-OR<sup>14</sup>COOHまたは-OCOR<sup>14</sup>COOH(但し、R<sup>14</sup>は-(CH<sub>2</sub>)<sub>g</sub>-を示し、gは1~4の整数である。)を示す。〕

40

【0054】

【化20】



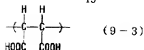
〔式(9-2)において、R<sup>15</sup>は水素原子またはメチル基を示す。〕

【0055】

【化21】

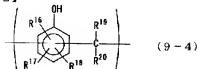
50

19



【0056】

【化22】



【式(9-4)において、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$  および  $R^{20}$  は独立に水素原子または炭素原子数1~4のアルキル基を示す。】

【0057】アルカリ可溶性樹脂(C)が付加重合系樹脂の場合、前記式(9-1)~(9-3)で表される繰返し単位のみから構成されていてもよいが、生成した樹脂がアルカリ現像液に可溶である限りでは、他の繰返し単位をさらに有することもできる。このような他の繰返し単位としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、無水マレイン酸、(メタ)アクリロニトリル、クロトニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル、メサコンニトリル、シトラコンニトリル、イタコンニトリル、(メタ)アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド、ビニルアニリン、ビニルピリジン、ビニル- $\epsilon$ -カプロラクタム、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール等の重性二重結合を有する単量体の重性二重結合部分が付加重合に参加して生成する単位を挙げることができる。

【0058】前記付加重合系樹脂は、例えば式(9-1)~(9-3)で表される繰返し単位に対応する各単量体の1種以上を、場合により前記他の繰返し単位に対応する単量体とともに、(共)重合することにより製造することができる。これらの(共)重合は、単量体、反応媒質の種類等に応じて、ラジカル重合開始剤、アニオン重合触媒、配位アニオン重合触媒、カチオン重合触媒等の重合開始剤あるいは重合触媒を適宜に選定し、塊状重合、溶液重合、沈澱重合、乳化重合、懸濁重合、塊状-懸濁重合等の適宜の従来公知である重合方法により実施することができる。

【0059】また、アルカリ可溶性樹脂(C)が重縮合系樹脂の場合、前記式(9-4)で表される繰返し単位のみから構成されていてもよいが、生成した樹脂がアルカリ現像液に可溶である限りでは、他の繰返し単位をさらに有することもできる。このような重縮合系樹脂は、式(9-4)で表される繰返し単位に対応する1種以上のフェノール類と1種以上のアルデヒド類とを、場合により他の繰返し単位を形成し得る重縮合成分とともに、酸性触媒の存在下、水媒質中または水と親水性溶剤との

混合媒質中で(共)重縮合することによって製造することができる。

【0060】前記フェノール類としては、例えば、 $\alpha$ -クレゾール、 $m$ -クレゾール、 $p$ -クレゾール、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール、2,3,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール等を挙げることができ、また前記アルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、トリオキサソ、パラホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド等を挙げることができる。

【0061】アルカリ可溶性樹脂(C)中の式(9-1)~(9-4)で表される繰返し単位の含有率は、場合により含有される前記他の繰返し単位の種類により一概に規定できないが、好ましくは10~100モル%、さらに好ましくは20~100モル%である。アルカリ可溶性樹脂(C)のMwは、感放射線性樹脂組成物の所望の特性に応じて変化するが、好ましくは1,000~150,000、さらに好ましくは3,000~100,000である。また、アルカリ可溶性樹脂(C)のMw/Mnは、通常、1~10、好ましくは1~5である。

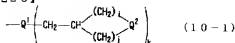
【0062】アルカリ可溶性樹脂(C)は、式(9-1)、式(9-4)等で表されるような炭素-炭素不飽和結合を含有する繰返し単位を有する場合、水素添加物として用いることもできる。この場合の水素添加率は、式(9-1)、式(9-4)等で表される繰返し単位に含まれる炭素-炭素不飽和結合の、通常、70%以下、好ましくは50%以下、さらに好ましくは40%以下である。この場合、水素添加率が70%を超えると、アルカリ可溶性樹脂(C)のアルカリ現像液による現像特性が低下するおそれがある。アルカリ可溶性樹脂(C)としては、特に、ポリ(ヒドロキシスチレン)、ヒドロキシスチレン/ヒドロキシー- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体、ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体等を主成分とする樹脂が好ましい。アルカリ可溶性樹脂(C)は、1種単独または2種以上を混合して使用することができる。

【0063】〔(D)架橋剤〕第4発明において用いられる成分(D)は、酸、例えば露光により生じた酸の存在下で、アルカリ可溶性樹脂(C)を架橋し得る化合物(以下、「架橋剤(D)」という。)である。架橋剤(D)としては、例えば、アルカリ可溶性樹脂(C)との架橋反応性を有する1種以上の置換基(以下、「架橋性置換基」という。)を有する化合物を挙げることができる。架橋剤(D)における前記架橋性置換基としては、例えば、下記式(10-1)~(10-5)で表される基を挙げることができる。

【0064】

50

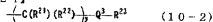
## 【化23】



【式(10-1)において、kは1または2であり、Q<sup>1</sup>は、k=1のとき、単結合、-O-、-S-、-COO-もしくは-NH-を示すか、またはk=2のとき、3価の窒素原子を示し、Q<sup>1</sup>は-O-または-S-を示し、iは0~3の整数、jは1~3の整数で、i+j=1~4である。】

## 【0065】

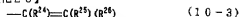
## 【化24】



【式(10-2)において、Q<sup>2</sup>は-O-、-COO-または-CO-を示し、R<sup>11</sup>およびR<sup>12</sup>は独立に水素原子または炭素原子数1~4のアシル基を示し、R<sup>23</sup>は炭素原子数1~5のアシル基、炭素原子数6~12のアリール基または炭素原子数7~14のアシル基を示し、yは1以上の整数である。】

## 【0066】

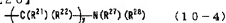
## 【化25】



【式(10-3)において、R<sup>24</sup>、R<sup>25</sup>およびR<sup>26</sup>は独立に水素原子または炭素原子数1~4のアシル基を示す。】

## 【0067】

## 【化26】



【式(10-4)において、R<sup>21</sup>およびR<sup>22</sup>は式(10-2)のR<sup>11</sup>およびR<sup>12</sup>と同義であり、R<sup>27</sup>およびR<sup>28</sup>は独立に炭素原子数1~5のアシル基を示し、yは1以上の整数である。】

## 【0068】

## 【化27】



【式(10-5)において、R<sup>31</sup>およびR<sup>32</sup>は式(10-2)のR<sup>11</sup>およびR<sup>12</sup>と同義であり、R<sup>33</sup>は酸素原子、硫黄原子または窒素原子のいずれかのヘテロ原子を示し、3~8員環を形成する2価の有機基を示し、yは1以上の整数である。】

【0069】このような架橋性置換基の具体例としては、グリシジルオキシ基、グリシジルオキシカルボニル基、グリシジリアルミノ基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、ベンジロキシメチル基、ジメチルアミノメチル基、ジエチルアミノメチル基、ジメチロールアミノメチル基、ジエチロールアミノメチル基、ホルホリノ

チル基、アセトキシメチル基、ベンゾイロキシメチル基、ホルミル基、アセチル基、ビニル基、イソプロペニル基等を挙げることができる。

【0070】架橋剤(D)としては、上記の架橋性置換基を有する、例えば、ビスフェノールA系エポキシ化合物、ビスフェノールF系エポキシ化合物、ビスフェノールS系エポキシ化合物、ノボラック樹脂系エポキシ化合物、レゾール樹脂系エポキシ化合物、ポリ(ヒドロキシスチレン)系エポキシ化合物、メチロール基含有メラミン化合物、メチロール基含有ベンゾグアニミン化合物、メチロール基含有尿素化合物、メチロール基含有フェノール化合物、アルコキシアルキル基含有メラミン化合物、アルコキシアルキル基含有ベンゾグアニミン化合物、アルコキシアルキル基含有尿素化合物、アルコキシアルキル基含有フェノール化合物、カルボキシメチル基含有メラミン樹脂、カルボキシメチル基含有ベンゾグアニミン樹脂、カルボキシメチル基含有尿素樹脂、カルボキシメチル基含有フェノール樹脂、カルボキシメチル基含有メラミン化合物、カルボキシメチル基含有ベンゾグアニミン化合物、カルボキシメチル基含有尿素化合物、カルボキシメチル基含有フェノール化合物等を挙げることができる。

【0071】これら架橋剤(D)のうち、メチロール基含有フェノール化合物、メトキシメチル基含有メラミン化合物、メトキシメチル基含有フェノール化合物、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物、メトキシメチル基含有ウレア化合物およびアセトキシメチル基含有フェノール化合物が好ましく、さらに好ましくはメトキシメチル基含有メラミン化合物(例えばヘキサメトキシメチルメラミン等)、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物、メトキシメチル基含有ウレア化合物等である。メトキシメチル基含有メラミン化合物は、CYMEL300、CYMEL301、CYMEL303、CYMEL305(三井サイアナミッド(株)製)等の商品名で、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物はCYMEL1174(三井サイアナミッド(株)製)等の商品名で、またメトキシメチル基含有ウレア化合物は、MX290(三和ケミカル(株)製)等の商品名で市販されている。

【0072】架橋剤(D)としては、さらに、アルカリ可溶性樹脂(C)中の酸性官能基に前記架橋性置換基を導入し、架橋剤(D)としての性質を付与した化合物も好適に使用することができる。その場合の架橋性官能基の導入率は、架橋性官能基や該基が導入されるアルカリ可溶性樹脂(C)の種類により一概には規定できないが、アルカリ可溶性樹脂(C)中の全酸性官能基に対して、通常、5~60モル%、好ましくは10~50モル%、さらに好ましくは15~40モル%である。この場合、架橋性官能基の導入率が5モル%未満では、残膜率の低下、パターンの蛇行や膨潤等を来しやすくなる傾

向があり、一方60モル%を超えると、現像性が悪化する傾向がある。

【0073】第4発明における架橋剤(D)としては、特に、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物、メトキシメチル基含有ウレタ化合物、具体的には、テトラメトキシメチルグリコールウリル、ジメトキシメチルウレタ等が好ましい。第4発明において、架橋剤(D)は、1種単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0074】第3発明のポジ型感光放射線性樹脂組成物を構成する各成分の配合割合も第4発明のネガ型感光放射線性樹脂組成物を構成する各成分の配合割合も、レジストの所望の特性に応じて変化するが、それらの例を示すと、次のとおりである。第3発明における酸発生剤

(A)の配合量は、酸解離性基含有樹脂(B)100重量部に対して、通常、0.001~70重量部、好ましくは0.01~50重量部、特に好ましくは0.1~20重量部である。この場合、酸発生剤(A)の配合量が0.001重量部未満では、感度および解像度が低下する傾向があり、一方70重量部を超えると、レジストの塗布性やパターン形状の劣化を来しやすくなる傾向がある。

【0075】次に、第4発明において、酸発生剤(A)の配合量は、アルカリ可溶性樹脂(C)100重量部に対して、通常、0.001~70重量部、好ましくは0.01~50重量部、特に好ましくは0.1~20重量部である。この場合、酸発生剤(A)の配合量が0.001重量部未満では、感度および解像度が低下する傾向があり、一方70重量部を超えると、レジストの塗布性やパターン形状の劣化を来しやすくなる傾向がある。また、架橋剤(D)の配合量は、アルカリ可溶性樹脂(C)100重量部に対して、通常、5~95重量部、好ましくは15~85重量部、特に好ましくは20~75重量部である。この場合、架橋剤(D)の配合量が5重量部未満では、残膜率の低下、パターンの蛇行や膨潤等を来しやすくなる傾向があり、一方95重量部を超えると、現像性が低下する傾向がある。

【0076】第3発明のポジ型感光放射線性樹脂組成物および第4発明のネガ型感光放射線性樹脂組成物には、必要に応じて、酸発生剤(A)以外の感光放射線性酸発生剤(以下、「他の酸発生剤」という。)、酸塩基制御剤、界面活性剤、増感剤等の各種の添加剤を配合することができる。また、第3発明のポジ型感光放射線性樹脂組成物に対しては、さらにアルカリ可溶性樹脂(C)および/または酸解離性の保護基を有する低分子のアルカリ溶解性制御剤を配合することができ、また第4発明のネガ型感光放射線性樹脂組成物に対しては、さらに酸解離性基含有樹脂(B)を配合することができる。

【0077】[他の酸発生剤] 前記他の酸発生剤としては、例えば、スルホンイミド化合物、オニウム塩化合

物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、ジスルホンジアゾメタン化合物、ジスルホンメタン化合物、オキシムスルホネート化合物、ヒドラジンスルホネート化合物等を挙げることができる。以下に、これらの他の酸発生剤の例を示す。

【0078】スルホンイミド化合物：スルホンイミド化合物としては、例えば、N-(10-カンファースルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ) フタルイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ) ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ) 7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ) ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ) ナフチルイミド、

【0079】N-(n-オクタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(n-オクタンスルホニルオキシ) フタルイミド、N-(n-オクタンスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N-(n-オクタンスルホニルオキシ) ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(n-オクタンスルホニルオキシ) 7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(n-オクタンスルホニルオキシ) ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(n-オクタンスルホニルオキシ) ナフチルイミド、

【0080】N-(p-トルエンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ) フタルイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ) ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ) 7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ) ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ) ナフチルイミド、

【0081】N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) フタルイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ナフチルイミド、

シ) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-  
エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフ  
ルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ

[2. 2. 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)ナフチルイミド、

【0082】N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)ビスクロ[2, 2]

1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニオキシ)-7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニオキシ)ビシクロ

[2. 2. 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)ナフチルイミド、

【0083】N（パーフルオロペンゼンスルホニオキシ）スタンイミド、N－（パーフルオロペンゼンスルホニオキシ）フタルイミド、N－（パーフルオロペンゼンスルホニオキシ）ジフェニルマレイミド、N－（パーフルオロペンゼンスルホニオキシ）ビシロ【2. 2. 1】ヘプト－5－エン－2, 3－ジカルボキシイミド、N－（パーフルオロペンゼンスルホニオキシ）－7－オキサビシロ【2. 2. 1】ヘプト－5－エン－2, 3－ジカルボキシイミド、N－（パーフルオロペンゼンスルホニオキシ）ビシロ【2. 2. 1】ヘプタン－5, 6－オキシ－2, 3－ジカルボキシイミド、N－（パーフルオロペンゼンスルホニオキシ）ナフチルイミド。

【0084】N-（ナフトレンスルホニルオキシ）スクシニミド、N-（ナフトレンスルホニルオキシ）フタルイミド、N-（ナフトレンスルホニルオキシ）ジフェニルマレイド、N-（ナフトレンスルホニルオキシ）ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N-（ナフトレンスルホニルオキシ）-7-オキサビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N-（ナフトレンスルホニルオキシ）ビシクロ〔2.2.1〕ヘプタン-5,6-オクセン-2,3-ジカルボキシニミド、N-（ナフトレンスルホニルオキシ）ナチルニル、N-〔（5-メチル-5-メトキシカルボニル）ビシクロ〔2.2.1〕ヘプタン-2-イル〕スルホニルオキシ〕スクシニミド、N-〔（5-メチル-5-メトキシカルボニル）ビシクロ〔2.2.1〕ヘプタン-2-イル〕スルホニルオキシ〕ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシニミド、

【10085】N-（ベンゼンスルホニルオキシ）スクイニミド、N-（ベンゼンスルホニルオキシ）フルイミド、N-（ベンゼンスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、N-（ベンゼンスルホニルオキシ）ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジザルボキシイミド、N-（ベンゼンスルホニルオキシ）-7-オキサピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジザルボキシイミド、N-（ベンゼンスルホニルオキシ）ピシクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジザルボキシイミド、N-（ベンゼンスルホニルオキシ）ナフチルイミド等を挙げることができる。

【0086】オニウム塩化合物：オニウム塩化合物としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ビリジニウム塩等を挙げることができる。

【0087】オニウム塩化合物の具体例としては、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムペンシルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム*n*-ドデシルペンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム*p*-トルエンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム*n*-オクタンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム10-カンファースルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム*n*-オクタンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム2-トリフルオロメチルペンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム4-トリフルオロメチルペンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム*p*-フルオロペンゼンスルホネート

【0088】ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムn-ドデシルペンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムp-トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムp-ベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム1-カンファースルホネート、ジフェニルヨードニウムn-オクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2-トリフルオロメチルペンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム4-トリフルオロメチルペンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムペンタセンピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムペンタセンピレンスルホネート。

**10089J** ジ (p-トルイル) ヨードニウムピレンスルホネート、ジ (p-トルイル) ヨードニウムn-ドシルベンゼンスルホネート、ジ (p-トルイル) ヨードニウムp-トルエンスルホネート、ジ (p-トルイル) ヨードニウムベンゼンスルホネート、ジ (p-トルイル) ヨードニウム10-カンファースルホネート、ジ (p-トルイル) ヨードニウムn-オクタンスルホネート、ジ (p-トルイル) ヨードニウム2-トリオラオクチルベンゼンスルホネート、ジ (p-トルイル) ヨードニウム4-トリオラオクチルベンゼンスルホネート



スルホネート、ビフェニレンヨードニウムp-トルエン  
スルホネート、ビフェニレンヨードニウムベンゼン  
スルホネート、ビフェニレンヨードニウム10-カンファ  
スルホネート、ビフェニレンヨードニウムn-オクタ  
ン  
スルホネート、ビフェニレンヨードニウム2-トリフル  
オロメチルベンゼン  
スルホネート、ビフェニレンヨード  
ニウム4-トリフルオロメチルベンゼン  
スルホネート、  
ビフェニレンヨードニウムパーフルオロベンゼン  
スルホ  
ネート、

【0097】2-クロロビフェニレンヨードニウムビ  
10  
レンスルホネート、2-クロロビフェニレンヨードニウム  
n-ドデシルベンゼン  
スルホネート、2-クロロビフェ  
ニレンヨードニウムp-トルエン  
スルホネート、2-クロ  
ロビフェニレンヨードニウムベンゼン  
スルホネート、  
2-クロロビフェニレンヨードニウム10-カンファ  
スルホネート、2-クロロビフェニレンヨードニウムn  
-オクタ  
ン  
スルホネート、2-クロロビフェニレンヨード  
ニウム2-トリフルオロメチルベンゼン  
スルホネート、  
2-クロロビフェニレンヨードニウム4-トリフル  
オロメチルベンゼン  
スルホネート、2-クロロビフェ  
ニレンヨードニウムパーフルオロベンゼン  
スルホネ  
ート、

【0098】トリフェニルスルホニウムビレンスルホ  
ネート、トリフェニルスルホニウムn-ドデシルベンゼ  
ン  
スルホネート、トリフェニルスルホニウムp-トルエン  
スルホネート、トリフェニルスルホニウムベンゼン  
スルホ  
ネート、トリフェニルスルホニウム10-カンファ  
スルホネート、トリフェニルスルホニウムn-オクタ  
ン  
スルホネート、トリフェニルスルホニウム2-トリフル  
オロメチルベンゼン  
スルホネート、トリフェニルスル  
ホニウム4-トリフルオロメチルベンゼン  
スルホネート、  
トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモ  
ネート、  
トリフェニルスルホニウムナフタレン  
スルホネート、  
トリフェニルスルホニウムパーフルオロベンゼン  
スルホ  
ネート、

【0099】4-tert-ブチルフェニル・ジフェニルス  
ル  
ホニウムビレンスルホネート、4-tert-ブチルフェ  
ニル  
・ジフェニルスルホニウムn-ドデシルベンゼン  
スルホ  
ネート、4-tert-ブチルフェニル・ジフェニルスル  
ホ  
ニウムp-トルエン  
スルホネート、4-tert-ブチルフェ  
ニル  
・ジフェニルスルホニウムベンゼン  
スルホネート、4  
-tert-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウム10  
-  
カンファ  
スルホネート、4-tert-ブチルフェニル・ジ  
フェ  
ニルスルホニウムn-オクタ  
ン  
スルホネート、4-  
tert-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウム2-トリ  
フル  
オロメチルベンゼン  
スルホネート、4-tert-ブチル  
フェ  
ニル・ジフェニルスルホニウム4-トリフルオロメ  
チ  
ルベンゼン  
スルホネート、4-tert-ブチルフェニル・  
ジ  
フェ  
ニルスルホニウムパーフルオロベンゼン  
スルホ  
ネ  
ート、

【0100】4-tert-ブチルフェニル・ジフェニルス

ル  
ホニウムビレンスルホネート、4-tert-ブチルキ  
シ  
フェ  
ニル・ジフェニルスルホニウムn-ドデシルベンゼン  
ス  
ルホネート、4-tert-ブチルキ  
シ  
フェニル・ジフェニルス  
ル  
ホニウムp-トルエン  
スルホネート、4-tert-ブチ  
ル  
キ  
シ  
フェニル・ジフェニルスルホニウムベンゼン  
スルホ  
ネート、4-tert-ブチルキ  
シ  
フェニル・ジフェニルスルホニウム10-カンファ  
ス  
ルホネート、4-tert-ブチルキ  
シ  
フェニル・ジフェニルスルホニウムn-オクタ  
ン  
スルホ  
ネート、4-tert-ブチルキ  
シ  
フェニル・ジフェニルスルホニウム2-トリフル  
オ  
ロメチルベンゼン  
スルホネート、4-tert-ブチル  
キ  
シ  
フェニル・ジフェニルスルホニウム4-トリフル  
オ  
ロメチルベンゼン  
スルホネート、4-tert-ブチル  
キ  
シ  
フェニル・ジフェニルスルホニウムパーフル  
オ  
ロベンゼン  
スルホネート、

【0101】4-ヒドロキシフェニル・ジフェニルス  
ル  
ホニウムビレンスルホネート、4-ヒドロキシフェ  
ニ  
ル・ジフェニルスルホニウムn-ドデシルベンゼン  
ス  
ルホネート、4-ヒドロキシフェニル・ジフェニ  
ル  
スルホニウムp-トルエン  
スルホネート、4-ヒドロキシ  
フェ  
ニル・ジフェニルスルホニウムベンゼン  
スルホ  
ネート、4-ヒドロキシフェニル・ジフェニルスル  
ホ  
ニウム10-カンファ  
スルホネート、4-ヒドロキシフェ  
ニ  
ル・ジフェニルスルホニウムn-オクタ  
ン  
スルホネート、4-ヒドロキシフェ  
ニ  
ル・ジフェニルスルホニウム2-トリフル  
オ  
ロメチルベンゼン  
スルホネート、4-ヒドロキシ  
フェ  
ニル・ジフェニルスルホニウム4-トリフル  
オ  
ロメ  
チルベンゼン  
スルホネート、4-ヒドロキシフェ  
ニ  
ル・ジフェニルスルホニウムパーフル  
オ  
ロベンゼン  
スルホネ  
ート、

【0102】トリ(4-メトキシフェニル)スルホニ  
ウ  
ムビレンスルホネート、トリ(4-メトキシフェ  
ニ  
ル)スルホニウムn-ドデシルベンゼン  
スルホ  
ネート、トリ(4-メトキシフェニル)スルホニウ  
ム  
p-トルエン  
スルホネート、トリ(4-メトキシフェ  
ニ  
ル)スルホニウムベンゼン  
スルホネート、トリ(4-メ  
ト  
キシフェニル)スルホニウム10-カンファ  
ス  
ルホネート、トリ(4-メトキシフェニル)スルホ  
ニ  
ウムn-オクタ  
ン  
スルホネート、トリ(4-メトキシフェニル)スル  
ホ  
ニウム2-トリフル  
オ  
ロメチルベンゼン  
スルホネート、トリ(4-メ  
ト  
キシフェニル)スルホニウム4-トリフル  
オ  
ロメ  
チルベンゼン  
スルホネート、トリ(4-メトキシ  
フェ  
ニル)スルホニウムパーフル  
オ  
ロベンゼン  
スルホネ  
ート、

【0103】ジ(4-メトキシフェニル)・p-トルイ  
ル  
スルホニウムビレンスルホネート、ジ(4-メト  
キ  
シ  
フェニル)・p-トルイ  
ル  
スルホニウムn-ドデシル  
ベ  
ンゼン  
スルホネート、ジ(4-メトキシフェニル)・p  
-  
トルイ  
ル  
スルホニウムp-トルエン  
スルホネート、ジ(4-メ  
ト  
キシフェニル)・p-トルイ  
ル  
スルホニウム  
ベンゼン  
スルホネート、ジ(4-メトキシフェニル)・



p-トリルイルスルホニウム10-カンファースルホニート、ジ(4-メトキシフェニル)・p-トリルイルスルホニウムn-オクタンスルホニート、ジ(4-メトキシフェニル)・p-トリルイルスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニート、ジ(4-メトキシフェニル)・p-トリルイルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニート、ジ(4-メトキシフェニル)・p-トリルイルスルホニウムパーフルオロベンゼンスルホニート、

【0104】フェニル・テトラメチレンスルホニウムビ  
10 レンスルホニート、フェニル・テトラメチレンスルホニウムn-ドデシルベンゼンスルホニート、フェニル・テトラメチレンスルホニウムp-トリルエンシルホニート、フェニル・テトラメチレンスルホニウムベンゼンスルホニート、フェニル・テトラメチレンスルホニウム10-カンファースルホニート、フェニル・テトラメチレンスルホニウムn-オクタンスルホニート、フェニル・テトラメチレンスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニート、フェニル・テトラメチレンスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニート、フェニル・テトラメチレンスルホニウムパーフルオロベンゼ  
20 ンスルホニート、

【0105】4-ヒドロキシフェニル・テトラメチレン  
スルホニウムビレンスルホニート、4-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウムn-ドデシルベンゼンスルホニート、4-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウムp-トリルエンシルホニート、4-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウムベンゼ  
30 ンスルホニート、4-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウム10-カンファースルホニート、4-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウムn-オクタンスルホニート、4-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼ  
40 ンスルホニート、4-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウムパーフルオロベンゼンスルホニート、

【0106】フェニル・ビフェニレンスルホニウムビ  
レンスルホニート、フェニル・ビフェニレンスルホニウムn-ドデシルベンゼンスルホニート、フェニル・ビフェニレンスルホニウムp-トリルエンシルホニート、フェニル・ビフェニレンスルホニウム10-カンファースルホニート、フェニル・ビフェニレンスルホニウムn-オクタンスルホニート、フェニル・ビフェニレンスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニート、フェニル・ビフェニレンスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼ  
50 ンスルホニート、フェニル・ビフェニレンスルホニウムパーフルオロベンゼンスルホニート、

【0107】(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニ

ルスルホニウムビレンスルホニート、(4-フェニルチ  
オフェニル)・ジフェニルスルホニウムn-ドデシルベン  
ゼンスルホニート、(4-フェニルチオフェニル)・ジ  
フェニルスルホニウムp-トリルエンシルホニート、  
(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニ  
ムベンゼンスルホニート、(4-フェニルチオフェニ  
ル)・ジフェニルスルホニウム10-カンファースルホ  
ニート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニル  
スルホニウムn-オクタンスルホニート、(4-フェニ  
ルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウム2-トリフル  
オロメチルベンゼンスルホニート、(4-フェニルチオ  
フェニル)・ジフェニルスルホニウム4-トリフルオ  
ロメチルベンゼンスルホニート、(4-フェニルチオフェ  
ニル)・ジフェニルスルホニウムパーフルオロベンゼ  
ンスルホニート、

【0108】4, 4'-ビス(ジフェニルスルホニオ  
フェニル)スルフィドジ(ビレンスルホニート)、4,  
4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィ  
ドジ(n-ドデシルベンゼンスルホニート)、4, 4'  
-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィド  
20 ジ(p-トリルエンシルホニート)、4, 4'-ビス(ジ  
フェニルスルホニオフェニル)スルフィドジ(ベンゼ  
ンスルホニート)、4, 4'-ビス(ジフェニルスルホニ  
オフェニル)スルフィドジ(10-カンファースルホニ  
ート)、4, 4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニ  
ル)スルフィドジ(n-オクタンスルホニート)、4,  
4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィ  
ドジ(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニ  
30 ート)、4, 4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェ  
ニル)スルフィドジ(4-トリフルオロメチルベンゼ  
ンスルホニート)、4, 4'-ビス(ジフェニルスルホニ  
オフェニル)スルフィドジ(パーフルオロベンゼ  
ンスルホニート)等を挙げることができる。

【0109】スルホン化合物：スルホン化合物として  
は、例えば、 $\beta$ -ケトスルホン、 $\beta$ -スルホニルスルホ  
ンや、これらの $\alpha$ -アゾ化合物等を挙げることができ  
る。スルホン化合物の具体例としては、フェナシルフェ  
ニルスルホン、メチルフェナシルスルホン、ビス(フェ  
ニルスルホン)メタン、4-トリスフェナシルスル  
ホンを挙げることができる。

【0110】スルホン酸エステル化合物：スルホン酸  
エステル化合物としては、例えば、アルキルスルホン  
酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリール  
スルホン酸エステル、イミノスルホニート等を挙げること  
ができる。スルホン酸エステル化合物の具体例として  
は、ベンゾイントシレート、ピロガロールメタンスル  
ホニート、ニトロベンジル-9,10-ジオ  
キシアントラセン-2-スルホニート、 $\alpha$ -メチロール  
ベンゾイントシレート、 $\alpha$ -メチロールベンゾインn-  
オクタンスルホニート、 $\alpha$ -メチロールベンゾインデ

シルスホネート等を挙げることができる。

【0111】ジスルホニルジアゾメタン化合物：ジスルホニルジアゾメタン化合物としては、例えば、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4-ジメチルベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、メチルスルホニル-p-トルエンスルホニルジアゾメタン、ビス(4-tert-ブチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-クロロベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル-p-トルエンスルホニルジアゾメタン、(シクロヘキシルスルホニル)(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1-メチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(3,3-ジメチル-1,5-ジオキサスピロ[5.5]ドデカン-8-スルホニル)ジアゾメタン、ビス(1,4-ジオキサスピロ[4.5]テカン-7-スルホニル)ジアゾメタン等を挙げることができる。

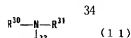
【0112】ヒドラジンスルホネート化合物：ヒドラジンスルホネート化合物としては、例えば、ビス(ベンゼン)スルホニルヒドラジン、ビス(p-トルエン)スルホニルヒドラジン、ビス(n-プロパン)スルホニルヒドラジン、ベンゼンスルホニルヒドラジン、p-トルエンスルホニルヒドラジン、n-プロパンスルホニルヒドラジン等を挙げることができる。

【0113】これらの他の酸発生剤は、1種単独または2種以上を混合して使用することができる。他の酸発生剤の配合割合は、各酸発生剤の種類に応じて適宜選定されるが、酸発生剤(A)と他の酸発生剤との合計100重量部に対して、好ましくは95重量部以下、さらに好ましくは90重量部以下である。この場合、他の酸発生剤の配合割合が95重量部を超えると、本発明における所期の効果が低下する傾向がある。

【0114】[酸拡散制御剤] 第3発明および第4発明においては、さらに、露光により酸発生剤(A)あるいは他の酸発生剤から生じた酸レジスト被膜中における拡散現象を抑制し、非露光領域での好ましくない化学反応を抑制する作用を有する酸拡散制御剤を配合することが好ましい。このような酸拡散制御剤を使用することにより、樹脂組成物の貯蔵安定性が向上し、またレジストとして解像度が向上するとともに、露光から現像処理までの引き置き時間(PED)の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れたものとなる。酸拡散制御剤としては、レジストパターンの形成工程中の露光や加熱処理により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。このような含窒素有機化合物としては、例えば、下記式(11)

【0115】

【化28】



【式(11)において、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$  および  $R^{12}$  は独立に水素原子、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアリール基または置換もしくは非置換のアラルキル基を示す。】で表される化合物(以下、「含窒素化合物(I)」という。)、同一分子に窒素原子を2個有するジアミノ化合物(以下、「含窒素化合物(II)」という。)、窒素原子を3個以上有するジアミノ重合体(以下、「含窒素化合物(III)」という。)、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環式化合物等を挙げることができる。

【0116】含窒素化合物(I)としては、例えば、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン等のモノアルキルアミン類；ジ-n-プロピルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、ジ-n-ヘキシルアミン、ジ-n-ヘプチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジ-n-ノニルアミン、ジ-n-デシルアミン等のジアルキルアミン類；トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-ヘプチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-ノニルアミン、トリ-n-デシルアミン等のトリアルキルアミン類；アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、1-ナフチルアミン等の芳香族アミン類；エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類等を挙げることができる。

【0117】含窒素化合物(II)としては、例えば、エチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラカス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラカス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノナフテン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、2,2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,4-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1,3-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン等を挙げることができる。

【0118】含窒素化合物(III)としては、例えば、ホ

リエチレンイミン、ポリアリルアミン、ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体等を挙げることができる。前記アミド基含有化合物としては、例えば、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン等を挙げることができる。

【0119】前記ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、1,1-ジメチルウレア、1,3-ジメチルウレア、1,1,3,3-テトラメチルウレア、1,3-ジフェニルウレア、トリブチルチオウレア等を挙げることができる。

【0120】前記含窒素複素環式化合物としては、例えば、イミダゾール、ベンズイミダゾール、2-フェニルベンズイミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4-フェニルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、N-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ビリダジン、キノザリン、プリン、ビリジン、ペビリジン、1-ペビリジンエタノール、2-ペビリジンエタノール、モルホリン、4-メチルモルホリン、ピペラジン、1,4-ジメチルピペラジン、1,4-ジアザピピコ [2, 2, 2] オクタン等を挙げることができる。

【0121】これら含窒素有機化合物のうち、含窒素化合物(1)、含窒素複素環式化合物等が好ましい。また、含窒素化合物(1)の中では、トリアルキルアミン類が特に好ましく、含窒素複素環式化合物の中では、イミダゾール類が特に好ましい。前記酸塩基調節剤は、1種単独または2種以上を混合して使用することができる。酸塩基調節剤の配合量は、酸解離性基含有樹脂(B)またはアルカリ可溶性樹脂(C)100重量部に対して、好ましくは15重量部以下、さらに好ましくは0.001~10重量部、特に好ましくは0.005~5重量部である。この場合、酸塩基調節剤の配合量が15重量部を超えると、レジストとしての感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。なお、酸塩基調節剤の配合量が0.001重量部未満では、プロセス条件によっては、レジストとしてのパターン形状や寸法忠実度が低下する恐れがある。

【0122】[界面活性剤] 前記界面活性剤は、感放射線樹脂組成物の塗布性、ストリーション、現像性等を改良する作用を示す。このような界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系あるいは両性

のいずれでも使用することができるが、好ましい界面活性剤は、ノニオン系界面活性剤である。

【0123】前記ノニオン系界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレン高級アルキルエーテル類、ポリオキシエチレン高級アルキルフェニルエーテル類、ポリエチレングリコールの高級脂肪酸エステル類等のほか、以下商品名で、K P (信越化学工業製)、ポリフロ (共栄油脂化学工業製)、エフトップ (トクメックプロダクト製)、メガファック (大日本インキ化学工業製)、フロラード (住友スリーエム製)、アサヒガード、サーフロン (旭硝子製) 等の各シリーズを挙げることができる。これらの界面活性剤は、1種単独または2種以上を混合して使用することができる。界面活性剤の配合量は、感放射線樹脂組成物中の全樹脂成分100重量部に対して、界面活性剤の有効成分として、通常、2重量部以下である。

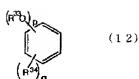
【0124】[増感剤] 前記増感剤は、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを酸発生剤(A)あるいは他の酸発生剤に伝達し、それにより酸の生成量を増加する作用を示すもので、感放射線樹脂組成物のみかけの感度を向上させる効果を有する。好ましい増感剤は、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ナフタレン類、ピアセチル、エオシン、ローズンガル、ピレン類、アントラセン類、フェノチアジン類等である。これらの増感剤は、1種単独または2種以上を混合して使用することができる。増感剤の配合量は、感放射線樹脂組成物中の全樹脂成分100重量部に対して、通常、50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。

【0125】また、染料あるいは顔料を配合することにより、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和でき、接着助剤を配合することにより、基板との接着性を改善することができる。さらに、他の添加剤としては、ハレーション防止剤、保存安定剤、消泡剤、形状改良剤等、具体的には4-ヒドロキシ-4'-メチルカルコン等を挙げることができる。

【0126】[溶解性制御剤] 溶解性制御剤としては、例えば、フェノール性水酸基、カルボキシ基等の酸性官能基を有する化合物、該化合物中の酸性官能基の酸素原子を酸の存在下で解離しうる1種以上の置換基(以下、「酸解離性置換基」という。)で置換した化合物等を挙げることができる。前記酸解離性置換基としては、例えば、前記酸解離性基含有樹脂についての例示した置換メチル基、1-置換エチル基、1-置換-n-プロピル基、1-分岐アルキル基、シリル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、環式酸解離性基等の酸解離性基と同様の基を挙げることができる。溶解性制御剤は、低分子化合物でも高分子化合物でもよいが、低分子化合物の具体例としては、下記式(12)~(16)で表される化合物等を挙げることができる。

【0127】

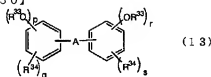
【化 29】



〔式 (10) において、 $R^T$  は水素原子または酸解離性置換基を示し、複数存在する  $R^T$  は相互に同一でも異なってもよく、 $R^T$  は炭素原子数 1~4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、フェニル基または 1-ナフチル基を示し、複数存在する  $R^T$  は相互に同一でも異なってもよく、 $p$  は 1 以上の整数、 $q$  は 0 以上の整数で、 $p+q \leq 6$  を満たす。〕

【0128】

【化 30】



〔式 (11) において、 $R^{T1}$  および  $R^{T2}$  は式 (10) と同義であり、 $A$  は単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(R^{T5})-$  ( $R^{T5}$  は但し、 $R^{T5}$  および  $R^{T6}$  は相互に独立に水素原子、炭素原子数 1~6 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、炭素原子数 2~11 のアシル基、フェニル基もしくは 1-ナフチル基を示す。) または下記式で表される基

【0129】

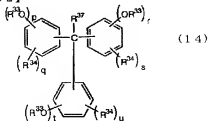
【化 31】



(但し、 $R^T$  は前記に同じであり、 $x$  は 0~4 の整数である。) を示し、 $p$ 、 $q$ 、 $r$  および  $s$  はそれぞれ 0 以上の整数で、 $p+q \leq 5$ 、 $r+s \leq 5$ 、 $p+r \geq 1$  を満たす。〕

【0130】

【化 32】

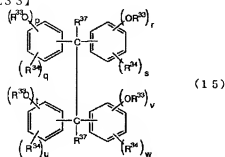


〔式 (14) において、 $R^T$  および  $R^T$  は式 (12) と同義であり  $R^T$  は水素原子、炭素原子数 1~4 の直鎖状

もしくは分岐状のアルキル基またはフェニル基を示し、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、 $s$ 、 $t$  および  $u$  はそれぞれ 0 以上の整数で、 $p+q \leq 5$ 、 $r+s \leq 5$ 、 $t+u \leq 5$ 、 $p+r+t \geq 1$  を満たす。〕

【0131】

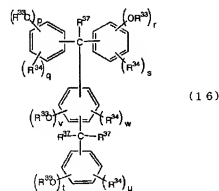
【化 33】



〔式 (15) において、 $R^T$  および  $R^T$  は式 (12) と同義であり、 $R^T$  は式 (14) と同義であり、複数存在する  $R^T$  は相互に同一でも異なってもよく、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、 $s$ 、 $t$ 、 $u$ 、 $v$  および  $w$  はそれぞれ 0 以上の整数で、 $p+q \leq 5$ 、 $r+s \leq 5$ 、 $t+u \leq 5$ 、 $v+w \leq 5$ 、 $p+r+t+v \geq 1$  を満たす。〕

【0132】

【化 34】



〔式 (16) において、 $R^T$  および  $R^T$  は式 (12) と同義であり、 $R^T$  は式 (14) と同義であり、複数存在する  $R^T$  は相互に同一でも異なってもよく、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、 $s$ 、 $t$ 、 $u$ 、 $v$  および  $w$  はそれぞれ 0 以上の整数で、 $p+q \leq 5$ 、 $r+s \leq 5$ 、 $t+u \leq 5$ 、 $v+w \leq 4$ 、 $p+r+t+v \geq 1$  を満たす。〕

これらの溶解制御剤は、単独または 2 種以上を混合して使用することができる。

【0133】〔溶剤〕第 3 発明のポジ型感光放射線性樹脂組成物および第 4 発明のネガ型感光放射線性樹脂組成物は、使用時に、固形分濃度が例えば 5~50 重量%となるように溶剤に溶解したのち、例えば孔径 0.2 μm 程度のフィルターでろ過することによって、組成物溶液として調製される

【0134】前記溶剤としては、例えば、エーテル類、エステル類、エーテルエステル類、ケトン類、ケトンエステル類、アミド類、アミドエステル類、ラクタム類、ラクトン類、(ハロゲン化)炭化水素類等を挙げることができ、より具体的には、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、ジエチレングリコールジアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールジアルキルエーテル類、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、酢酸エステル類、ヒドロキシ酢酸エステル類、乳酸エステル類、アルコキシ酢酸エステル類、(非)環式ケトン類、アセト酢酸エステル類、ビルビン酸エステル類、プロピオン酸エステル類、N、N-ジアルキルホルムアミド類、N、N-ジアルキルアセトアミド類、N-アルキルピロリドン類、 $\gamma$ -ラクトン類、(ハロゲン化)脂肪族炭化水素類、(ハロゲン化)芳香族炭化水素類等を挙げることができる。

【0135】このような溶剤の具体例としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテルアセテート、イソプロペニルアセテート、イソプロペニルプロピオネート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酢酸メチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸-n-プロピル、乳酸1-プロピル、3-メトキシチラルアセテート、3-メチル-3-メトキシチラルアセテート、3-メチル-3-メトキシチラルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシチラルブチレート、酢酸エチル、酢酸-n-プロピル、酢酸-n-ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、N-メチルピロリドン、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド等を挙げることができる。

【0136】これらの溶剤のうち、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、2-ヘプタノ

ン、乳酸エステル類、2-ヒドロキシプロピオン酸エステル類、3-アルコキシプロピオン酸エステル類等が好ましい。前記溶剤は、1種単独または2種以上を混合して使用することができる。さらに前記溶剤には、必要に応じて、ベンジルエチルエーテル、ジ-n-ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、アセトニルアセトン、イソブロン、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸エチル、マレイン酸ジエチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート等の高沸点溶剤を1種以上添加することもできる。

【0137】[レジストパターンの形成] 第3発明のポジ型感放射線性樹脂組成物および第4発明のネガ型感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、前述のようにして調製された組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板の上に塗布することにより、レジスト被膜を形成したのち、加熱処理(以下、この加熱処理を「PB」という。)を行い、次いで所定のマスクパターンを介して該レジスト被膜に露光する。その際に使用することができる放射線としては、水銀灯の輝線スペクトル(波長254nm)、KrFエキシマレーザ(波長248nm)、ArFエキシマレーザ(波長193nm)等の遠紫外線や、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線等が挙げられるが、遠紫外線および荷電粒子線が好ましく、特に、KrFエキシマレーザ(波長248nm)、ArFエキシマレーザ(波長193nm)および電子線が好ましい。また、放射線量等の露光条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成、添加剤の種類等に応じて、適宜選定される。

【0138】露光後は、レジストの見掛けの感度を向上させるために、加熱処理(以下、この加熱処理を「PB」という。)を行うことが好ましい。この場合の加熱条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成、添加剤の種類等により変化するが、通常、30-200℃、好ましくは50-150℃である。その後、アルカリ現像液で現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。

【0139】アルカリ現像液としては、例えば、アルカリ金属水酸化物、アンモニア水、アルキルアミン類、アルカノールアミン類、複素環式アミン類、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類、コリン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ウンセン等のアルカリ性化合物の1種以上を、通常、1-10重量%、好ましくは2-5重量%の濃度となるように溶解したアルカ

り性水溶液が使用される。特に好ましいアルカリ現像液は、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類の水溶液である。また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えば、メタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤や界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、このようにアルカリ性水溶液からなる現像液を使用する場合には、一般に、現像後、水洗する。

#### 【0140】

【実施例】以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら

制約されるものではない。

【0141】[スルホニル構造を有する化合物の合成]

#### 合成例1

反応フラスコ内で、2-インダノン26gをテトラヒドロフラン200mlに溶解し、亜硫酸イソブチル23gを加えて攪拌しながら、4M塩化水素ジオキサン溶液100mlをゆっくり滴下した。滴下後30分攪拌したのち蒸留水1lを加え、ロータリーエバポレーターでテトラヒドロフランを留去し、反応生成物を沈殿させた。得られた固体を分離し、これをジクロロメタン100mlに溶解し、溶解しなかった固形分はろ過して除去した。その後反応生成物のジクロロメタン溶液に、n-ヘキサン500mlを加えて反応生成物を再結晶させた。反応生成物を分離し、真空乾燥して、2-オキシ-1-インダノンオキシム9.6gを得た。

#### 【0142】合成例2

反応フラスコ内で、o-メチルヒドロキシアノモニウム3.3gをエタノール100mlに溶解し、酢酸ナトリウム5.6gを加えて攪拌したのち、式(i)の化合物3.2gを加えて5時間室温で攪拌した。その後蒸留水500mlを加えて、反応生成物を再結晶させた。反応生成物を分離し、真空乾燥して、2-メトキシミノ-1-インダノンオキシム3.3gを得た。

#### 【0143】実施例1

反応フラスコ内で、式(ii)の化合物1.9gをテトラヒドロフラン50mlに溶解し、1-プロパンスルホンクロライド2.9gを加えて攪拌したのち、トリエチルアミン3.0gを滴下して15分室温で攪拌した。その後蒸留水200mlを加えて、反応生成物を再結晶させた。反応生成物を分離し、真空乾燥して、2-メトキシミノ-1-インダノンオキシム-1-プロパンスルホネート2.7gを得た。この化合物を(A-1)とする。

#### 【0144】実施例2

窒素置換した乾燥フラスコ内で、式(ii)の化合物1.9gをテトラヒドロフラン50mlに溶解し、1-カンファースルホンクロライド5.0gを加えて攪拌したのち、トリエチルアミン3.0gを滴下して15分室温で攪拌した。その後蒸留水200mlを加えて、反応生成物を再結晶させた。反応生成物を分離し、真空乾燥

して、2-メトキシミノ-1-インダノンオキシム-1-カンファースルホネート1.3gを得た。この化合物を(A-2)とする。

#### 【0145】合成例3

反応フラスコ内で、o-メチルヒドロキシアノモニウム2.34gをメタノール120mlに溶解し、その溶液に酢酸ナトリウム5.90gを加えて攪拌した。その後、2-ヒドロキシミノヘキサノン12.3gを加えて、反応混合物を室温で1時間攪拌した後、濾過により不溶物を取り除き、酢酸エチルとn-ヘキサンを1:2の比で混合した溶媒を展開溶媒として、シリカゲルカラムを用いて精製して、2-メトキシミノ-1-シクロヘキサノンオキシムの白色結晶3.10gを得た。

#### 【0146】実施例3

窒素置換した乾燥フラスコ内で、式(ii)の化合物1.00gをテトラヒドロフラン50mlに溶解した。この溶液に1-プロパンスルホンクロライド1.82gを加えて攪拌したのち、トリエチルアミン1.94gを滴下し、反応混合物を室温で10分間攪拌した。その後、反応液に蒸留水を注ぎ、反応を停止した。ついでジクロロメタンで抽出を行い、有機層を、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、5重量%シュウ酸水溶液及び蒸留水で洗浄した。続いて、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ロータリーエバポレーターを用いて濃縮し、酢酸エチルとn-ヘキサンを1:3の比で混合した溶媒を展開溶媒として、シリカゲルカラムを用いて精製後、真空乾燥し、2-メトキシミノ-1-シクロヘキサノンオキシム-1-プロパンスルホネート1.02gを得た。この化合物を(A-3)とする。

#### 【0147】実施例4

窒素置換した乾燥フラスコ内で、ニオキシム5.69gを乾燥ピリジン50mlに溶解してこれを0℃に冷却し、1-プロパンスルホンクロライド6.13gを加え、同温度で3.5時間攪拌した。ついで、ピバロイルクロライド6.03gを加え、反応温度を徐々に25℃まで上昇させながら更に2時間攪拌を続けた。その後、反応混合物をよく冷却した蒸留水700g中に投入して、得られた固体を分離し蒸留水より洗浄した。ここで得られた粗生成物をテトラヒドロフラン200mlに溶解後、2000mlの蒸留水に滴下して生成物を凝固させることを3度繰り返し、得られた固体を真空乾燥して、2-tert-ブチルカルボニルオキシミノ-1-シクロヘキサノンオキシム-1-プロパンスルホネート1.6gを得た。この化合物を(A-4)とする。

#### 【0148】実施例5

窒素置換した乾燥フラスコ内で、ニオキシム5.69gを乾燥ピリジン50mlに溶解してこれを0℃に冷却し、1-ブタンスルホンクロライド6.74gを加え、同温度で3.0時間攪拌した。その後、反応混合物をよく冷却した蒸留水700ml中に投入して、ジクロ

ロメタン200mlで3回抽出した。有機層を合わせ、5重量%シュウ酸水溶液150ml、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液100ml、飽和食塩水200mlの順で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウム15gで乾燥し、ロータリーエバポレータで減圧濃縮後真空乾燥して、10.6gのオイル状の粗生成物を得た。この粗生成物1.31gと2.3-ジヒドロピラン0.504gをジクロロメタン30mlに溶解し、25℃でポートルエンズルホン酸-水和物0.42gを加え同温度で12時間攪拌を続けた。反応混合物をジクロロメタン150mlで希釈し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液50ml、飽和食塩水70mlの順で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウム5gで乾燥し、ロータリーエバポレータで減圧濃縮後、得られた粗生成物をシリカゲルカラムを用いて精製後、真空乾燥して、2'-メチロヒドロピランニル)オキシイミノ-1-シクロヘキサノオキシム-1-ブタンスルホネートの白色固体1.02gを得\*

\*た。この化合物を(A-5)とする。

#### 【0149】実施例6

窒素置換した乾燥フラスコ内で、ジメチルグリオキシム4.64gを乾燥ピリジン50mlに溶解してこれを0℃に冷却し、1-ブタンスルホニルクロライド6.13gを加え、同温度で52時間攪拌した。ついで、ピバロイルクロライド7.32gを加え、同温度で更に60時間攪拌を続けた。その後、反応混合物をよく冷却した蒸留水700ml中に投入し、得られた固体を分離して蒸留水でよく洗浄した。ここで得られた粗生成物をシリカゲルカラムを用いて精製後、真空乾燥して、3-エチルカルボニルオキシイミノ-2-ブタンオキシム-1-ブタンスルホネートの白色固体2.85gを得た。この化合物を(A-6)とする。

【0150】得られた化合物(A-1)~(A-6)の質量分析を、下記の条件で行った。得られたスペクトルを図1~6に示す。

装置 : 日本電子株式会社製JMS-AX505W型質量分析計

エミッター電流 : 5mA (使用ガス: Xe)

加速電圧 : 3.0kV

ION MULTI : 1.3

イオン化法 : 高速原子衝突法 (FAB)

検出イオン : カチオン (+)

測定質量範囲 : 20~1500m/z

スキャン : 30sec

分解能 : 1500

マトリックス : 3-ニトロベンジルアルコール

【0151】酸発生剤(A-1)~(A-6)の<sup>1</sup>H- ※ルを図7~12に示す。

NMR分析を、下記の条件で行った。得られたスペクトル※

装置 : 日本電子株式会社製JNM-EX270

測定溶媒 : CDCl<sub>3</sub>

#### 【0152】実施例7~25、比較例1~3

表1、表2(但し、部は重量に基づく)に示す各成分を混合して均一溶液としたのち、孔径0.2μmのメンブランフィルターでろ過して、組成物溶液を調製した。次いで、各組成物溶液を、シリコンエハ上に回転塗布したのち、表3、表4に示す温度と時間にてPBを行って、膜厚0.5μmのレジスト被膜または膜厚0.1μm(但し、F<sub>2</sub>エキシマレーザで露光する場合)のレジスト被膜を形成した。このレジスト被膜に、KrFエキシマレーザ照射装置(商品名NSR-2005 EX8A、(株)ニコン製)を用い、KrFエキシマレーザ(波長248nm)をマスクパターンを介し露光量を変えて露光した。また一部の実施例では、KrFエキシマレーザに替えて、簡易型の電子線直描装置(50KeV)(商品名HL700D-M(電流密度4.5A)、(株)日立製作所製)を用い、電子線をマスクパターンを介し露光量を変えて露光するが、あるいは簡易型のF<sub>2</sub>エキシマレーザ照射装置(Exit tech社製)を用い、F<sub>2</sub>エキシマレーザをマスクパターンを

介し露光量を変えて露光した。露光後、表3、表4に示す温度と時間にてPEBを行った。次いで、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を現像液として用い、23℃で60秒間現像したのち、水で30秒間洗浄し、乾燥して、レジストパターンを形成した。各実施例および比較例の評価結果を、表5、表6に示す。但し、F<sub>2</sub>エキシマレーザで露光した場合は、レジスト皮膜の膜厚が極めて薄いため、感度および解像度のみを示した。

【0153】ここで、各レジストの評価は、下記の要領で実施した。

感度 : シリコンエハ上に形成したレジスト被膜に露光量を変えて露光したのち、直ちに露光後バークを行い、次いでアルカリ現像したのち、水洗し、乾燥して、レジストパターンを形成したとき、線幅0.25μmのライン・アンド・スペースパターン(LLS)を1対1の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度とした。

解像度 : 最適露光量で露光したときに解像されるレジス

トパターンの最小寸法 ( $\mu\text{m}$ ) を解像度とした。

【0154】パターン形状：シリコンエハー上に形成した線幅 0.25  $\mu\text{m}$  のライン・アンド・スペースパターン (1L1S) の方形断面の下辺の寸法  $L_a$  と上辺の寸法  $L_b$  とを、走査型電子顕微鏡を用いて測定して、 $0.85 \leq L_b / L_a \leq 1$

を満足するものを、パターン形状が「良」とあり、この条件を満たさないものを、パターン形状が「不可」とした。

【0155】掘引き：最適露光量で露光してシリコンエハー上に形成した線幅 0.25  $\mu\text{m}$  のライン・アンド・スペースパターン (1L1S) のパターン形状が

「良」となる組成物について、窒化シリコン基板を用いて同様にしてレジストパターンを形成し、得られた線幅 0.25  $\mu\text{m}$  のライン・アンド・スペースパターン (1L1S) の方形断面を走査型電子顕微鏡を用いて観察した。図 13 にこのような観察で見られる典型的な断面形状を示す。各例で実際に観察された断面形状において図 13 に示す  $L_c$  と  $L_d$  を測定し、 $L_c / L_d < 0.05$

を満足するものを、掘引きが「良」とし、この条件を満たさないものを、掘引きが「不可」として評価した。

【0156】ナノエッジラズ：設計線幅 0.25  $\mu\text{m}$  のライン・アンド・スペースパターン (1L1S) のラインパターンを走査型電子顕微鏡にて観察した。図 14 に観察される典型的な形状一例を示す。図 14 において (イ) はレジストパターンの平面図、(ロ) はレジストパターンの側面図であり、凹凸は実際より誇張されている。各例において観察された形状について、該ラインパターンの横断面に沿って生じた凹凸の最も著しい箇所における線幅と設計線幅 0.25  $\mu\text{m}$  との差  $\Delta CD$  を測定して、下記基準で評価した。

$\Delta CD$  が 0.01  $\mu\text{m}$  未満：良好

$\Delta CD$  が 0.01  $\mu\text{m}$  以上：不良

【0157】各実施例および比較例で用いた各成分は、下記の通りである。

(I) ポジ型感放射線性樹脂組成物

他の酸発生剤 (a)

a-1：トリフェニルスホニウムナフオロ- $n$ -ブタンスルホネート

a-2：ビス (4- $t$ -ブチルフェニル) ヨードニウム 1- $o$ -カンファースルホネート

a-3：ビス (4- $t$ -ブチルフェニル) ヨードニウム / ナフオロ- $n$ -ブタンスルホネート

a-4：ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン

a-5：ビス (1, 4 ジオキサスピロ [4.5] デカン-7- $\alpha$ -スルホニル) ジアゾメタン

a-6：ビス (1- $t$ -ブチルスルホニル) ジアゾメタン

a-7：N- (トリナフオロメタンスルホニルオキシ) ビ

シクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド

【0158】樹脂 (B)

B-1：ポリ (p-ヒドロキシステレン) 中のフェノール性水酸基の水素原子の 25 モル% が 1-エトキシエチル基で置換された樹脂 ( $M_w = 9,000$ ,  $M_w/M_n = 1.9$ )

B-2：ポリ (p-ヒドロキシステレン) 中のフェノール性水酸基の水素原子の 25 モル% が 1-エトキシエチル基で置換され、8 モル% が  $t$ -ブトキシカルボニル基で置換された樹脂 ( $M_w = 10,000$ ,  $M_w/M_n = 1.1$ )

【0159】B-3：ポリ (p-ヒドロキシステレン) 中のフェノール性水酸基の水素原子の 23 モル% が 1-エトキシエチル基で置換され、10 モル% が  $t$ -ブチル基で置換された樹脂 ( $M_w = 12,000$ ,  $M_w/M_n = 1.2$ )

B-4：ポリ (p-ヒドロキシステレン) 中のフェノール性水酸基の水素原子の 30 モル% が 1-シクロヘキシルオキシエチル基で置換された樹脂 ( $M_w = 18,000$ ,  $M_w/M_n = 1.9$ )

B-5：p-ヒドロキシステレン/スチレン/p- $t$ -ブトキシステレン共重合体 (共重合モル比 = 7 : 2 : 5 ; 23,  $M_w = 16,000$ ,  $M_w/M_n = 1.7$ )

【0160】B-6：ポリ (p-ヒドロキシステレン) 中のフェノール性水酸基の水素原子の 26 モル% が  $t$ -ブトキシカルボニル基で置換された樹脂 ( $M_w = 9,000$ ,  $M_w/M_n = 1.9$ )

B-7：ポリ (p-ヒドロキシステレン) 中のフェノール性水酸基の水素原子の 25 モル% が  $t$ -ブトキシカルボニルメチル基で置換された樹脂 ( $M_w = 25,000$ ,  $M_w/M_n = 1.2$ )

B-8：ポリ (p-ヒドロキシステレン) 中のフェノール性水酸基の水素原子の 32 モル% が  $t$ -ブチル基で置換された樹脂 ( $M_w = 15,000$ ,  $M_w/M_n = 1.7$ )

【0161】B-9：p-ヒドロキシステレン/スチレン/アクリル酸  $t$ -ブチル共重合体 (共重合モル比 = 6 : 2 : 20,  $M_w = 12,500$ ,  $M_w/M_n = 1.8$ )

B-10：p-ヒドロキシステレン/p- $t$ -ブトキシステレン/2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサンジオールジアクリレート共重合体 (共重合モル比 = 7 : 2 : 5 ; 3,  $M_w = 30,000$ ,  $M_w/M_n = 4.3$ )

B-11：p-ヒドロキシステレン/p- $t$ -ブトキシステレン/アクリル酸  $t$ -ブチル共重合体 (共重合モル比 = 70 : 15 : 15,  $M_w = 16,000$ ,  $M_w/M_n = 1.9$ )

【0162】溶剤制御剤

E-1：ジフェノール酸



E-2: 2-ヒドロキシベンゾフェノン

酸塩基制御剤

F-1: n-ドデシルジメチルアミン

F-2: トリ-n-ヘキシルアミン

F-3: 2-ベンジルピリジン

F-4: 2-フェニルベンズイミダゾール

F-5: トリエタノールアミン

F-6: トリ-n-オクチルアミン

溶剤

S-1: 乳酸エチル

S-2: エトキシプロピオン酸エチル

S-3: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

S-4: 2-ヘプタノン

【0163】(II) ネガ型感放射線性樹脂組成物

他の酸発生剤(a)

[I] ポジ型感放射線性樹脂組成物に用いた化合物と同様のものを用いた。

\* アルカリ可溶樹脂(C)

C-1: ポリ(p-ヒドロキシスチレン) (Mw=7, 500)

C-2: p-ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体 (共重合モル比=80:20, Mw=4, 000)

架橋剤(D)

D-1: ジメトキシメチルウレア (商品名MX290、三和ケミカル(株)製)

D-2: テトラメトキシメチルグリコールウリル (商品名CYMEL1174、三井サイアミッド(株)製)

酸塩基制御剤

[I] ポジ型感放射線性樹脂組成物に用いた化合物と同様のものを用いた。

溶剤

[I] ポジ型感放射線性樹脂組成物に用いた化合物と同様のものを用いた。

【0164】

【表1】

実施例	酸発生剤(a)成分		増粘剤(B)(部)		溶解制御剤(C)(部)		架橋制御剤(D)(部)		溶剤(E)(部)	
	A-4(5)	-	B-1(85) B-8(35)	-	F-2(0.85)	-	F-2(0.85)	S-3(650)		
7	A-4(5)	-	B-1(70) B-3(30)	-	F-1(0.75)	-	F-1(0.75)	S-1(195) S-3(455)		
8	A-4(3)	a-2(2) a-3(2)	B-9(100)	-	F-2(0.45) F-4(0.15)	-	F-2(0.45) F-3(0.45)	S-1(455) S-2(195)		
9	A-2(4) A-8(2) A-6(5)	-	B-8(80) B-7(20)	-	F-4(0.20) F-5(0.20)	-	F-4(0.20) F-5(0.20)	S-1(195) S-3(455)		
10	A-1(3)	-	B-2(100)	E-1(5)	F-4(0.20) F-5(0.20)	-	F-4(0.20) F-5(0.20)	S-1(195) S-3(455)		
11	A-3(6)	-	B-3(100)	-	F-5(0.30) F-6(0.40)	-	F-5(0.30) F-6(0.40)	S-1(195) S-3(455)		
12	A-4(5.5)	-	B-4(70) B-6(30)	-	F-1(0.90)	-	F-1(0.90)	S-1(195) S-3(455)		
13	A-1(3)	a-7(6)	B-5(100)	-	F-4(0.50)	-	F-4(0.50)	S-1(455) S-3(195)		
14	A-6(3)	a-2(3) a-7(3)	B-11(100)	-	F-3(0.20) F-4(0.40)	-	F-3(0.20) F-4(0.40)	S-1(455) S-2(195)		
15	A-4(3)	a-2(1) B-8(50)	B-1(50)	E-2(5)	F-4(0.20) F-6(0.30)	-	F-4(0.20) F-6(0.30)	S-1(455) S-3(195)		
16	A-4(2)	a-1(1) a-7(6)	B-10(100)	-	F-4(0.50)	-	F-4(0.50)	S-1(455) S-3(195)		
17	A-3(2)	a-6(2)	B-2(100)	-	F-3(0.45)	-	F-3(0.45)	S-3(650)		
18	A-1(4)	a-1(0.5) a-4(2)	B-3(100)	-	F-1(0.80)	-	F-1(0.80)	S-1(195) S-3(455)		
19	A-1(3.5) A-2(2.5)	a-2(1) a-5(2)	B-2(60) B-3(40)	-	F-4(0.25) F-5(0.10)	-	F-4(0.25) F-5(0.10)	S-1(195) S-3(455)		
20	A-1(4)	a-1(2)	B-5(100)	-	F-1(0.50)	-	F-1(0.50)	S-1(455) S-3(195)		
21	A-4(4)	a-1(2)	B-1(80) B-8(20)	-	F-3(0.15) F-5(0.85)	-	F-3(0.15) F-5(0.85)	S-1(195) S-3(455)		
22										
23										
比較例										
1	-	a-4(6)	B-1(65) B-8(35)	-	F-6(0.35)	-	F-6(0.35)	S-3(650)		
2	-	a-2(2) a-3(2)	B-9(100)	-	F-2(0.35)	-	F-2(0.35)	S-1(455) S-3(195)		

【0165】

【表2】

	酸発生剤 (部)		アルカリ可溶 架橋剤 (部)		酸塩基中和剤 (部)	
	A成分	a成分	樹脂(C)	(部)	樹脂(D)	(部)
実施例 24	A-1(3)	-	C-1(50)	D-1(7)	F-1(0.90)	S-1(420)
	A-2(3)	-	C-2(50)	D-2(7)	F-2(0.85)	S-2(180)
25	A-4(6)	-	C-1(80)	D-2(7)	F-2(0.85)	S-1(420)
			C-2(50)			S-2(180)
比較例 3		a-1(3)	D-1(50)	D-1(7)	F-9(0.50)	S-1(420)
			C-2(50)			S-2(180)

【0166】

\* \* 【表3】

実施例	PB		露光光源	PEB	
	温度(°C)	時間(秒)		温度(°C)	時間(秒)
7	90	90	KrF エキシマレーザ	100	90
8	100	60	KrF エキシマレーザ	110	60
9	130	90	KrF エキシマレーザ	130	90
10	100	90	KrF エキシマレーザ	110	90
11	90	90	KrF エキシマレーザ	100	90
12	100	90	KrF エキシマレーザ	100	90
13	80	90	KrF エキシマレーザ	90	90
14	100	90	KrF エキシマレーザ	100	90
15	130	60	KrF エキシマレーザ	130	90
16	130	60	KrF エキシマレーザ	120	90
17	100	90	KrF エキシマレーザ	110	90
18	130	90	KrF エキシマレーザ	130	90
19	80	60	KrF エキシマレーザ	90	60
20	90	90	KrF エキシマレーザ	100	90
21	100	90	KrF エキシマレーザ	110	90
22	130	90	電子線	110	90
23	100	90	F2 エキシマレーザ	110	90
比較例 1	90	90	KrF エキシマレーザ	100	90
2	130	90	KrF エキシマレーザ	110	90

【0167】

※ ※ 【表4】

実施例	PB		露光光源	PEB	
	温度(°C)	時間(秒)		温度(°C)	時間(秒)
24	90	90	KrF エキシマレーザ	100	90
25	90	90	KrF エキシマレーザ	90	90
比較例 3	90	90	KrF エキシマレーザ	90	90

【0168】

【表5】

51	照度	解像度 ( $\mu\text{m}$ )	パターン形状	縮引き	ラフネス
<b>実施例</b>					
7	32mJ/cm <sup>2</sup>	0.21 $\mu\text{m}$	良	良	良好
8	33mJ/cm <sup>2</sup>	0.21 $\mu\text{m}$	良	良	良好
9	35mJ/cm <sup>2</sup>	0.22 $\mu\text{m}$	良	良	良好
10	32mJ/cm <sup>2</sup>	0.22 $\mu\text{m}$	良	良	良好
11	31mJ/cm <sup>2</sup>	0.22 $\mu\text{m}$	良	良	良好
12	35mJ/cm <sup>2</sup>	0.21 $\mu\text{m}$	良	良	良好
13	30mJ/cm <sup>2</sup>	0.22 $\mu\text{m}$	良	良	良好
14	32mJ/cm <sup>2</sup>	0.22 $\mu\text{m}$	良	良	良好
15	32mJ/cm <sup>2</sup>	0.21 $\mu\text{m}$	良	良	良好
16	33mJ/cm <sup>2</sup>	0.21 $\mu\text{m}$	良	良	良好
17	34mJ/cm <sup>2</sup>	0.21 $\mu\text{m}$	良	良	良好
18	35mJ/cm <sup>2</sup>	0.22 $\mu\text{m}$	良	良	良好
19	34mJ/cm <sup>2</sup>	0.22 $\mu\text{m}$	良	良	良好
20	31mJ/cm <sup>2</sup>	0.21 $\mu\text{m}$	良	良	良好
21	32mJ/cm <sup>2</sup>	0.21 $\mu\text{m}$	良	良	良好
22	4 $\mu\text{G/cm}^2$	0.21 $\mu\text{m}$	良	良	良好
23	20mJ/cm <sup>2</sup>	0.21 $\mu\text{m}$	良	良	-
<b>比較例</b>					
1	36mJ/cm <sup>2</sup>	0.22 $\mu\text{m}$	良	良	不良
2	34mJ/cm <sup>2</sup>	0.23 $\mu\text{m}$	良	不可	不良

【0169】

【表6】

	照度	解像度 ( $\mu\text{m}$ )	パターン形状	ラフネス
<b>実施例</b>				
24	43mJ/cm <sup>2</sup>	0.22 $\mu\text{m}$	良	良好
25	40mJ/cm <sup>2</sup>	0.22 $\mu\text{m}$	良	良好
<b>比較例</b>				
3	45mJ/cm <sup>2</sup>	0.22 $\mu\text{m}$	良	不可

【0170】

【発明の効果】本発明のスルホニル構造を有する化合物は、活性放射線、例えばKrFエキシマレーザ、ArFエキシマレーザあるいはF<sub>2</sub>エキシマレーザ、EUVに代表される遠紫外線、あるいは電子線等に感応する酸発生剤として、優れた熱安定性を有している。また、これを感放射線性酸発生剤として用いた、ボジ型感放射線性樹脂組成物、及びネガ型感放射線性樹脂組成物からは、高感度であり、かつ表面ならびに側壁の平滑性に優れたレジストパターンが得られる。したがって、本発明の感放射線性樹脂組成物は、今後ますます微細化が進行すると予想される半導体デバイス製造用の化学増幅型レジストとして極めて有用である。

【0171】

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得たスルホニル構造を有する化合物の質量分析の測定結果を示す図である。

【図2】実施例2で得たスルホニル構造を有する化合物の質量分析の測定結果を示す図である。

【図3】実施例3で得たスルホニル構造を有する化合物の質量分析の測定結果を示す図である。

【図4】実施例4で得たスルホニル構造を有する化合物の質量分析の測定結果を示す図である。

【図5】実施例5で得たスルホニル構造を有する化合物の質量分析の測定結果を示す図である。

【図6】実施例6で得たスルホニル構造を有する化合物の質量分析の測定結果を示す図である。

【図7】実施例1で得たスルホニル構造を有する化合物の<sup>1</sup>H-NMR分析の測定結果を示す図である。

【図8】実施例2で得たスルホニル構造を有する化合物の<sup>1</sup>H-NMR分析の測定結果を示す図である。

【図9】実施例3で得たスルホニル構造を有する化合物の<sup>1</sup>H-NMR分析の測定結果を示す図である。

【図10】実施例4で得たスルホニル構造を有する化合物の<sup>1</sup>H-NMR分析の測定結果を示す図である。

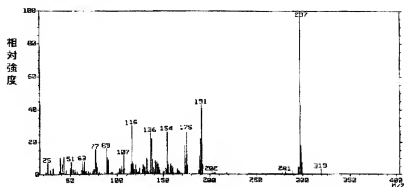
【図11】実施例5で得たスルホニル構造を有する化合物の<sup>1</sup>H-NMR分析の測定結果を示す図である。

\* 【図13】裾引きの評価要領を説明する図である。

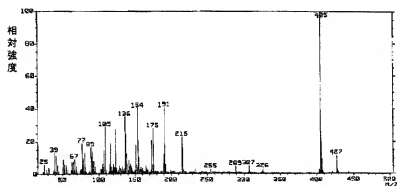
【図12】実施例6で得たスルホニル構造を有する化合物の<sup>1</sup>H-NMR分析の測定結果を示す図である。

【図14】ナノエッジラフネスの評価要領を説明する図である。

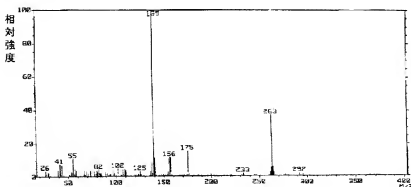
【図1】



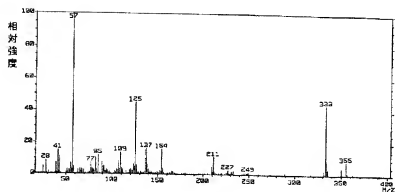
【図2】



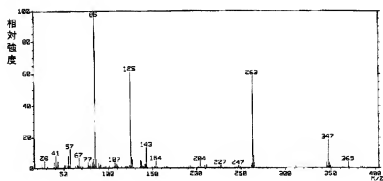
【図3】



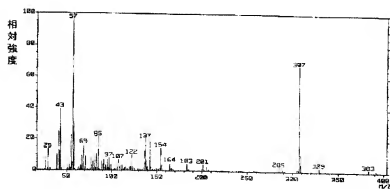
【図4】



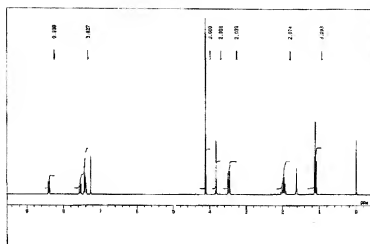
【図5】



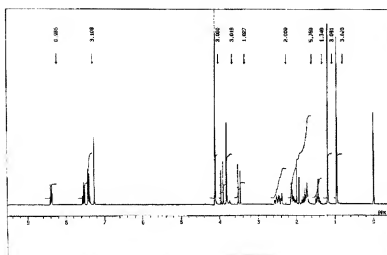
【図6】



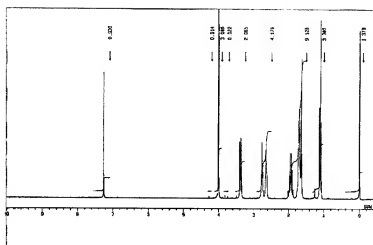
【図7】



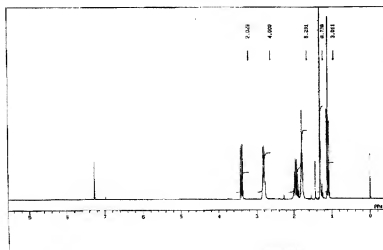
【図8】



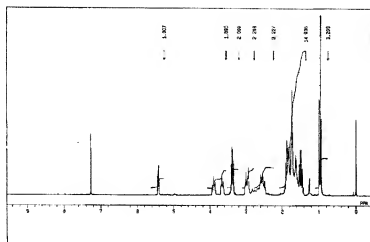
【図9】



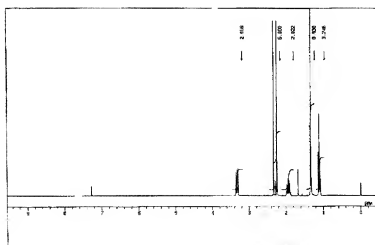
【図10】



【図11】

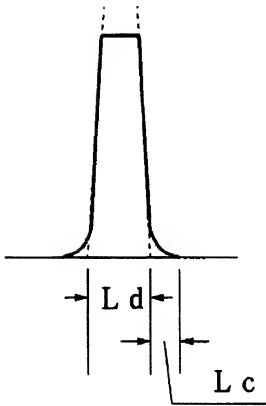


【図12】

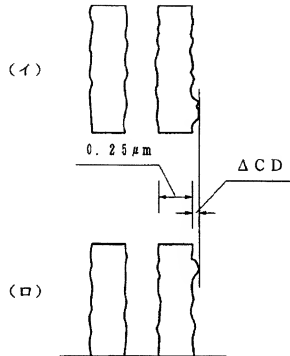




【図13】



【図14】



フロントページの続き

(72)発明者 江幡 敏  
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内  
(72)発明者 王 勇  
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内

(72)発明者 下川 努  
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内  
Fターム(参考) 2H025 AB16 AC03 AC08 AD01 AD03  
BE00 BE10 BG00 CB42 CC17  
FA17  
4H006 AA01 AA03 AB99

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-055341

(43)Date of publication of application : 26.02.2003

(51)Int.Cl.

C07C381/00  
G03F 7/004  
G03F 7/038  
G03F 7/039  
H01L 21/027

(21)Application number : 2001-248430

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 17.08.2001

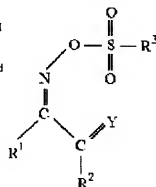
(72)Inventor : SHIRAKI SHINJI  
YOKOYAMA KENICHI  
EHATA SATOSHI  
O ISAMU  
SHIMOKAWA TSUTOMU

(54) COMPOUND HAVING SULFONYL STRUCTURE, RADIATION-SENSITIVE ACID GENERATING AGENT PRODUCED BY USING THE SAME, POSITIVE-TYPE RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION AND NEGATIVE-TYPE RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a compound having a sulfonyl structure, giving excellent resist pattern and useful as an acid generating agent sensitive to active radiation such as far ultraviolet radiation, a radiation-sensitive acid generating agent produced by using the compound and a positive-type or negative-type chemical-amplification radiation-sensitive resin composition.

SOLUTION: The compound having a sulfonyl structure is expressed by general formula I [R1 to R3 are each H, a 1-20C substituted/unsubstituted alkyl or alkenyl or a substituted/unsubstituted aryl or heteroaryl; and Y is O, S, =N-R4, =N-OR4, =N-N-R5 or the like (R4 and R5 are each same as R1 to R3)]. Concrete example of the compound of general formula I is 2-methoxyimino-2-indanonoxime-1-propanesulfonate.



(1)